

Ю. М. ЕРОХИН

ХИМИЯ

УЧЕБНИК

Допущено

*Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебника для студентов образовательных учреждений
среднего профессионального образования*

18-е издание, стереотипное



Москва

Издательский центр «Академия»

2014

УДК 54(075.32)
ББК 24я723
Е782

Рецензенты:

канд. техн. наук, доцент *Т. В. Герши*;
преподаватель-методист Московского колледжа
информатики и права *С. Н. Егорова*;
доцент Московской государственной текстильной академии
им. А. Н. Косыгина, канд. хим. наук *В. И. Фролов*

Ерохин Ю. М.

Е782 Химия : учебник для студ. учреждений сред. проф. образования / Ю. М. Ерохин. — 18-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2014. — 400 с.

ISBN 978-5-4468-0721-5

Изложены теоретические основы общей, неорганической и органической химии в соответствии с примерной программой по химии для средних профессиональных учебных заведений как базового, так и профильного уровня. Для закрепления знаний и развития у студентов умения самостоятельно работать даны вопросы, упражнения и задачи. Приведены примеры выполнения заданий. Включен материал, предлагаемый для изучения с учетом профиля учреждений профессионального образования.

Для студентов учреждений среднего профессионального образования.

УДК 54(075.32)
ББК 24я723

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

- © Ерохин Ю. М., 2002
- © Ерохин Ю. М., 2008, с изменениями
- © Образовательно-издательский центр «Академия», 2008
- © Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

ISBN 978-5-4468-0721-5

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы большое число альтернативных школьных учебников и учебных программ по химии привело к тому, что выпускники школ, поступающие в средние профессиональные учебные заведения на базе основного общего образования, имеют разный уровень подготовки по этому предмету.

Данный учебник, предназначенный для студентов средних профессиональных учебных заведений всех специальностей и написанный в соответствии с действующей примерной программой по химии, не только дает материал в объеме среднего (полного) общего образования, но и помогает студентам систематизировать и расширить знания по химии, приобретенные в школе.

В учебнике три раздела: «Общая химия», «Неорганическая химия», «Органическая химия».

В разделе «Общая химия» конспективно, но более углубленно, чем согласно школьной программе, рассмотрены основные понятия и законы химии, Периодическая система Д. И. Менделеева, типы химических связей, закономерности протекания химических реакций и др.

Раздел «Неорганическая химия» предусматривает систематизированное изучение металлов и неметаллов и их соединений в расширенном объеме по сравнению со школьным курсом.

Раздел «Органическая химия» — это, по существу, новый для студентов материал. Особое внимание уделяется электронному строению органических веществ, свойствам функциональных групп органических соединений. Рассмотрены основные методы получения, физические, химические свойства и промышленные способы производства важнейших продуктов основного органического синтеза.

Для более полного усвоения материала приведены многочисленные примеры выполнения упражнений, решения задач, подобраны вопросы и задания.

Материал, не предусмотренный примерной программой, обозначен звездочкой (*). Двумя звездочками (**) отмечены подразделы, предлагаемые для изучения с учетом профиля получаемого профессионального образования (профильный уровень).

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Изучив главу, следует:

знать определения понятий «атом», «элемент», «молекула»; формулировки основных законов химии; состав, названия и характерные свойства основных классов неорганических соединений;

уметь проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакций; характеризовать свойства классов неорганических соединений; составлять генетические ряды, образованные неорганическими соединениями разных классов.

1.1. Основные понятия химии

Все тела, которые нас окружают, отличаются по форме, размерам, цвету и другим признакам (качествам). Например, пробирка и химический стакан имеют разную форму, а маленькая и большая колбы — разные размеры. Но у всех названных физических тел есть общее свойство: все они сделаны из одного материала — стекла. То, из чего состоят физические тела, называют *веществом*.

Предмет, который состоит из вещества и имеет определенный объем, массу, форму, называют *телом*.

Тела могут быть одинаковой формы, размера, цвета, но состоять из разных веществ. Например, можно сделать абсолютно одинаковые пластинки из меди и золота. Но у меди и золота разная плотность, разная электрическая проводимость и т. д. Поэтому вещества, так же как и тела, имеют свои различные признаки.

Медь и алюминий отличаются друг от друга по цвету, плотности, электрической проводимости и по другим признакам, вода и спирт — по запаху, соль и сахар — по вкусу.

Признаки, по которым вещества отличаются друг от друга, называют *свойствами веществ*.

Каждому веществу присущи свои свойства.

Вода — жидкое вещество, без запаха, цвета и вкуса. Сахар — твердое вещество белого цвета, хорошо растворяется в воде, сладкое на вкус.

Кислород — газообразное вещество, без цвета, запаха, плохо растворяется в воде.

К свойствам веществ относятся: агрегатное состояние (твердое, жидкое, газообразное), в котором находится вещество при данных условиях, цвет, блеск, запах, вкус, растворимость и многие другие.

Все вещества под действием внешних условий изменяются: вода превращается в лед при охлаждении, медь теряет свой блеск во влажном воздухе.

Все изменения, которые происходят в окружающем нас мире, называют *явлениями*.

Когда вода превращается в лед, она изменяет свое физическое свойство — агрегатное состояние, но новых веществ не образуется. То же происходит при нагревании воды: из жидкого состояния она переходит в газообразное.

Изменения агрегатного состояния воды являются примерами физических явлений.

Явления, при которых не происходит образования новых веществ, называют *физическими*.

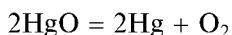
Однако бывают превращения одних веществ в другие. Например, медь при нагревании становится черной. На ее поверхности образуется новое вещество черного цвета.

Сера представляет собой твердое вещество желтого цвета. При нагревании на воздухе она горит и превращается в новое, газообразное вещество с неприятным запахом.

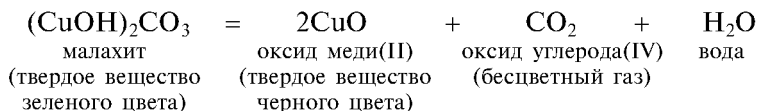
Превращения меди и серы в другие вещества представляют собой химические явления.

Явления, при которых происходит образование новых веществ, называют *химическими явлениями* или *химическими реакциями*.

Многие вещества при нагревании или при хранении разлагаются на другие вещества. Так, если нагреем оксид ртути(II), вещество желтого цвета, то получим два новых вещества — ртуть и кислород:

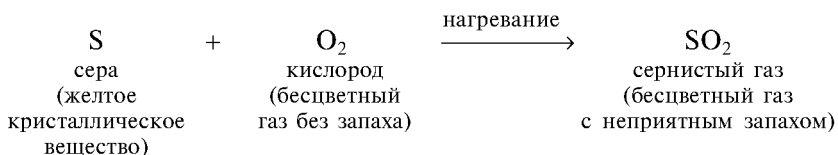


а если нагреем вещество зеленого цвета малахит, то получим три новых вещества:



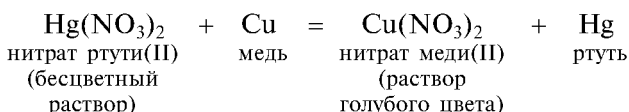
Химические реакции, при которых из одного вещества образуются два или несколько новых веществ, называют *реакциями разложения*.

Существуют и другие реакции. Так, если сера горит в кислороде, то в результате этой реакции получается новое вещество — газ с неприятным запахом — сернистый газ (оксид серы(IV)). Сера соединилась с кислородом, и получилось новое вещество:



Химические реакции, при которых из двух или нескольких веществ получается одно новое вещество, называют *реакциями соединения*.

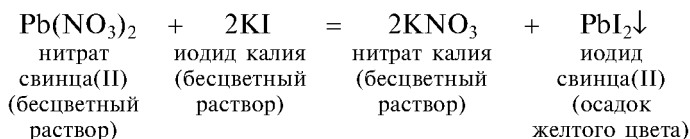
Если в бесцветный раствор нитрата ртути(II) опустить медную пластину, то на ее поверхности образуется серебристый налет ртути, а раствор окрашивается в голубой цвет:



Простое вещество медь вытеснило из сложного вещества нитрата ртути(II) другое простое вещество — ртуть.

Реакции, при которых атомы, составляющие простое вещество, замещают атомы одного из элементов сложного вещества, называют *реакциями замещения*.

Если смешаем бесцветный раствор соли нитрата свинца(II) и бесцветный раствор иодида калия, то образуется осадок желтого цвета — иодид свинца(II), а в растворе — бесцветная соль — нитрат калия. Два сложных вещества обменялись атомами или атомными группами:



Реакции, при которых молекулы двух сложных веществ обмениваются атомами или атомными группами, называют *реакциями обмена*.

Имеются и другие типы химических реакций, которые будут рассмотрены позже.

Вопросы и задания

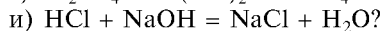
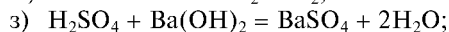
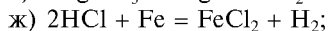
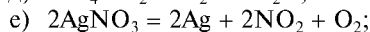
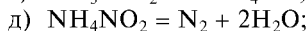
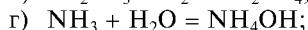
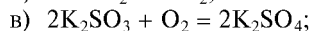
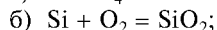
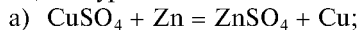
1. Дайте определения понятий «вещество», «тело», «свойство вещества». Приведите примеры.

2. Какие признаки относятся к свойствам вещества? Охарактеризуйте физические свойства меди, золота, мела, уксусной кислоты.

3. К каким явлениям относятся: ржавление железа, распиливание дерева, разбивание стекла, почернение серебра, потеря блеска алюминием на воздухе, превращение графита в алмаз, переход серы из кристаллической в пластическую форму?

4. Какие из следующих названий относятся к физическим телам, какие — к веществам: химический стакан, спиртовка, железо, мрамор, золотое кольцо, снег, деревянный штатив, стеклянная трубка?

5. К какому типу можно отнести реакции, которые описываются следующими уравнениями:



1.2. Атомно-молекулярное учение

Первое учение о строении вещества — это *атомно-молекулярное учение*.

Данное учение развивалось в течение многих столетий на основе большого опытного материала и количественных представлений главным образом физики и химии.

Особое значение в развитии атомно-молекулярного учения имеют работы русского ученого М. В. Ломоносова. Сущность этого учения характеризуют четыре положения.

1. Все вещества состоят из молекул, атомов или ионов. Молекула является наименьшей частицей, которая сохраняет свойства данного химического соединения.

2. Молекулы находятся в постоянном движении. С повышением температуры скорость движения молекул увеличивается.

3. Молекулы различных веществ отличаются друг от друга массой, размером, составом, строением и химическими свойствами.

4. Молекулы могут состоять из атомов как одного элемента (*простые вещества*), так и разных элементов (*сложные вещества*). Существенное значение имеют число и взаимное расположение атомов в молекуле.

На первом Международном съезде химиков в 1860 г. были приняты определения понятий атома и молекулы и основные положения атомно-молекулярного учения.

Молекулой называется мельчайшая частица вещества, обладающая определенной массой и всеми химическими свойствами этого вещества.

В химических реакциях молекулы делятся на составляющие их атомы. Атом химическим путем не может быть разложен на более мелкие частицы. Поэтому атомы можно рассматривать как предел химического деления.

Мельчайшие химически неделимые частицы, из которых состоят молекулы, называют атомами.

Массы атомов и молекул очень малы. Например, масса одного из наиболее тяжелых атомов — атома урана составляет $39,54 \cdot 10^{-23}$ г, а самого легкого — атома водорода — $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Понятно, что при химических расчетах пользоваться такими малыми числами очень трудно, поэтому при определении массы атомов работают с относительными массами. За единицу атомной массы в химии и физике с 1961 г. принята *атомная единица массы* (а. е. м.), которая равна $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C ; обозначается m_a . Ее следует отличать от безразмерной величины — *относительной атомной массы* A_r . Например, относительная атомная масса элемента серы $A_r(\text{S}) = 32$, а масса атома серы $m_a(\text{S}) = 32 \cdot 1 \text{ а. е. м.} = 32 \text{ а. е. м.}$, т. е. масса атома равна произведению относительной атомной массы элемента на одну атомную единицу массы.

Отношение массы молекулы к $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C называют *относительной молекулярной массой вещества* M_r ; она равна сумме относительных атомных масс с учетом числа атомов каждого элемента. Например, относительную молекулярную массу молекулы серной кислоты можно рассчитать следующим образом:

$$\begin{aligned} 2A_r(\text{H}) &= 2 \cdot 1 = 2 \\ 1A_r(\text{S}) &= 1 \cdot 32 = 32 \\ 4A_r(\text{O}) &= 4 \cdot 16 = 64 \end{aligned}$$

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$$

Соответственно находят и массу молекулы:

$$m_m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 1 \text{ а. е. м.} + 32 \text{ а. е. м.} + 4 \cdot 16 \text{ а. е. м.} = 98 \text{ а. е. м.}$$

Количество вещества ν характеризуют числом атомов, молекул или других структурных единиц данного вещества. За единицу измерения количества вещества принят моль.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько его структурных единиц, сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Вычислено, что в 12 г изотопа углерода ^{12}C содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Например, гидроксид калия KOH количеством вещества 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Число $6,02 \cdot 10^{23}$ названо *числом Авогадро* в честь итальянского ученого А. Авогадро, а число частиц $6,02 \cdot 10^{23}$, содержащихся в одном моле любого вещества, называют *постоянной Авогадро*.

Таким образом, масса вещества и количество вещества — разные понятия.

Для решения практических вопросов о количественном участии веществ в химических реакциях используют *молярную массу вещества*.

Молярная масса M вещества — это отношение его массы к количеству вещества:

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

где m — масса, г; ν — количество вещества, моль.

Следовательно, молярная масса имеет размерность грамм на моль (г/моль). Численное значение молярной массы вещества совпадает с численным значением относительной молекулярной массы. Например, относительная молекулярная масса молекулы KOH (величина безразмерная) $M_r(\text{KOH}) = 56$. Запишем массу молекулы KOH в различных единицах измерения:

- масса молекулы KOH (г) $m(\text{KOH}) = 56$ г;
- масса молекулы KOH (а.е.м.) $m_m(\text{KOH}) = 56$ а.е.м.;

- молярная масса KOH (г/моль) $M(\text{KOH}) = \frac{m}{\nu} = \frac{56 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = 56 \text{ г/моль}$.

Пример 1. Какое количество вещества MgO содержится в его образце массой 160 г?

Решение. Относительная молекулярная масса $M_r(\text{MgO}) = 24 + 16 = 40$; следовательно, молярная масса $M(\text{MgO}) = 40$ г/моль. Пользуясь соотношением $M = m/\nu$, находим количество вещества:

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu = \frac{160 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль}.$$

Пример 2. Определите массу 0,2 молей гидроксида натрия.

Решение. Молярная масса $M(\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40$ г/моль.

Масса вещества NaOH количеством 0,2 моля составляет

$$m = Mv; m = 40 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ моль} = 8 \text{ г.}$$

Для расчета объема газа используют закон Авогадро и следствия из него. Закон Авогадро формулируется следующим образом:

В равных объемах разных газов при одних и тех же условиях содержится одинаковое число молекул.

Для определения объема газообразных веществ используют молярный объем V_m .

Молярный объем газа — это отношение его объема к количеству вещества:

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

где V — объем, л; ν — количество вещества, моль.

Молярный объем газов для всех газообразных веществ, взятых при нормальных условиях (н. у.), т. е. при температуре 273 К и давлении 101,325 кПа, равен 22,4 л/моль. Если газы занимают одинаковый объем, то любой газ количеством вещества 1 моль (н. у.) содержит одинаковое число молекул.

Пример 3. Определите количество вещества оксида углерода(IV), занимающего объем 5,6 л при нормальных условиях.

Решение. Используя молярный объем V_m , постоянный для всех газообразных веществ, взятых при нормальных условиях, находим

$$\nu = \frac{V}{V_m}; \nu = \frac{5,6 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,25 \text{ моль.}$$

Молекулярную массу газов можно рассчитать по относительной плотности D . *Относительная плотность газов* — это отношение масс равных объемов разных газов; например:

$$\frac{m(V(\text{SO}_2))}{m(V(\text{H}_2))} = D_{\text{H}_2}.$$

Относительная плотность газа — величина безразмерная.

Относительную плотность на основании закона Авогадро можно определить как отношение масс равных объемов различных газов к их молярным массам (или относительным молекулярным массам):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2},$$

где m_1, m_2 — массы определенных объемов первого и второго газов; M_1, M_2 — молярные массы первого и второго газов.

Отношение m_1/m_2 называется плотностью первого газа по второму и обозначается буквой D . Отсюда находим плотность данного газа

$$D = \frac{M_1}{M_2}.$$

Пример 4. Рассчитайте относительную плотность хлора по аммиаку.

Решение. Имеем $M(\text{Cl}_2) = 71$ г/моль, $M(\text{NH}_3) = 17$ г/моль, следовательно

$$D(\text{NH}_3) = \frac{71 \text{ г/моль}}{17 \text{ г/моль}} = 4,18.$$

Пример 5. Относительная плотность аммиака по воздуху равна 0,586. Рассчитайте молярную массу аммиака.

Решение. Имеем $M(\text{воздух}) = 29$ г/моль, $D_{\text{воздух}}(\text{NH}_3) = 0,586$, следовательно

$$M(\text{NH}_3) = 29 \text{ г/моль} \cdot 0,586 \approx 17 \text{ г/моль}.$$

Вопросы и задания

1. Дайте определения понятий «относительная атомная масса», «относительная молекулярная масса».

2. В чем сходство и различие понятий «масса атома» и «относительная атомная масса»?

3. Как рассчитывают молярную массу вещества? В каких единицах она выражается?

4. Как рассчитывают молярный объем? В каких единицах он выражается?

5. Какая связь между относительной молекулярной массой газа и относительной плотностью? Какую величину называют относительной плотностью? Как находят плотность одного газа по отношению к другому?

6. Сколько молей составляют: а) 14 г азота; б) 48 г кислорода; в) 112 г железа?

7. Определите массу: а) 0,1 моля NaOH ; б) 2 молей HCl ; в) 1 моля H_2SO_4 .

8. Какое количество вещества содержится: а) в 3,7 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) 0,2 кг $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) 0,056 т KOH ?

9. Сколько молекул содержится: а) в 4 кг NaOH ; б) 5,6 т CaO ; в) 10,6 г Na_2CO_3 ?

10. Определите, во сколько раз тяжелее воздуха: а) SO_2 ; б) CO_2 ; в) NH_3 .

11. Относительная плотность газа по кислороду равна двум. Определите плотность этого газа по водороду.

12. Газовая смесь содержит водород (объемная доля 30 %), азот (объемная доля 35 %) и кислород (объемная доля 35 %). Определите массу смеси объемом 10 л.

13. Используя данные табл. 1.1, проведите расчеты с применением понятия «молярный объем газов».

Таблица 1.1. Данные для выполнения задания 13

Вещество	Исходные данные (постоянные значения)				Условия задания (произвольно взятые значения)			
	Относительная молекулярная масса M_r	Молярная масса M , г/моль	Молярный объем V_m , л/моль	Число частиц N в 1 моле газа	Количество вещества ν , моль	Масса вещества m , г	Объем газа V , л	Число частиц N в данном объеме газа
N ₂	28	28	22,4	$6,02 \cdot 10^{23}$	0,5	x	y	N
H ₂ S	34	34	22,4	$6,02 \cdot 10^{23}$	x	68	y	N
CO ₂	44	44	22,4	$6,02 \cdot 10^{23}$	x	y	5,6	N

14. Используя данные табл. 1.2, проведите расчеты с применением понятий «количество вещества», «масса» и «молярная масса».

Таблица 1.2. Данные для выполнения задания 14

Вещество	Исходные данные (постоянные значения)			Условия задачи (произвольно взятые значения)		
	Относительная молекулярная (атомная) масса M_r	Молярная масса M , г/моль	Число частиц в 1 моле вещества	Количество вещества ν , моль	Масса порции вещества m , г	Число частиц N в данной порции вещества
Магний	24	24	$6,02 \cdot 10^{23}$	2	x	N
Сера	32	32	$6,02 \cdot 10^{23}$	x	16	N
Оксид меди(II)	80	80	$6,02 \cdot 10^{23}$	x	y	$12 \cdot 10^{23}$

1.3. Законы химии

Изучая состав различных веществ, французский ученый Ж. Пруст пришел к выводу, что массовые соотношения между элементами в сложных веществах всегда постоянны, независимо от способа их получения. Это значит, что атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом только в определенных

количественных соотношениях. Например, поваренная соль NaCl может быть получена разными способами, но она всегда состоит из атомов натрия и хлора, при этом массовое соотношение этих элементов будет всегда постоянное — 23 : 35,5.

На основании экспериментов был сформулирован закон постоянства состава (Ж. Пруст, 1799):

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

Зная формулу вещества и атомные массы элементов, можно проводить различные вычисления по химическим формулам.

Пример 1. Вычислите массовую долю ω (%) меди в оксиде меди(II) CuO.

Решение. Имеем $M_r(\text{CuO}) = 64 + 16 = 80$, тогда

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{64}{80} \cdot 100 \% = 80 \%$$

Пример 2. Вычислите состав гидроксида меди(II) Cu(OH)₂ в массовых долях ω (%).

Решение. Имеем $M_r(\text{Cu(OH)}_2) = 98$, тогда

$$\omega(\text{Cu}) = 64 : 98 \cdot 100 \% = 65,4 \% \text{ Cu,}$$

$$\omega(\text{O}) = 2 \cdot 16 : 98 \cdot 100 \% = 32,6 \% \text{ O,}$$

$$\omega(\text{H}) = 2 \cdot 1 : 98 \cdot 100 \% = 2 \% \text{ H.}$$

Пример 3. Выведите формулу вещества, содержащего фосфор (массовая доля 56,4 %) и кислород (массовая доля 43,6 %).

Решение. Пусть x — число атомов фосфора в соединении, y — число атомов кислорода. Так как масса атома фосфора равна 31 а.е.м., а масса атома кислорода — 16 а.е.м., масса всех атомов фосфора, содержащихся в молекуле, будет равна $31x$, атомов кислорода — $16y$. Отношение этих масс выражает состав всего вещества. Этот же состав выражается соотношением 56,4 : 43,6.

Приравняв оба отношения, получаем пропорцию:

$$31x : 16y = 56,4 : 43,6; \quad x : y = \frac{56,4}{31} : \frac{43,6}{16} = 1,82 : 2,72.$$

Чтобы выразить отношение $x : y$ целыми числами, разделим оба члена отношения на меньший из них:

$$x : y = \frac{1,82}{1,82} : \frac{2,72}{1,82} = 1 : 1,5.$$

Приведем эти соотношения к целым числам — 2 : 3.

Таким образом, $x = 2$, $y = 3$. В молекуле вещества на каждые два атома фосфора приходится три атома кислорода; получаем формулу — P₂O₃.

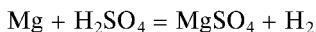
Основываясь на количественном методе изучения химических реакций, М. В. Ломоносов в 1748 г. открыл закон *сохранения веса веществ*. В настоящее время говорят о сохранении при химических реакциях массы веществ, и закон формулируется следующим образом:

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

При химических реакциях изменяются вещества, т. е. одни молекулы превращаются в другие, но число атомов и их общая масса не изменяются. Правильно составленное уравнение реакции имеет большое значение. По уравнению реакции можно рассчитать, сколько нужно взять исходного вещества для получения строго определенного количества необходимого продукта, или узнать, сколько получится нового продукта из данного количества вещества.

Пример 4. При растворении в серной кислоте загрязненного магния массой 6 г получен водород объемом 4,48 л при нормальных условиях. Определите массовую долю ω (%) примесей.

Решение. Записываем уравнение реакции



По уравнению реакции видно, что при растворении 1 моля магния выделяется 1 моль, или 22,4 л, водорода (н.у.), тогда

$$\begin{array}{l} 1 \text{ моль Mg} - 22,4 \text{ л H}_2 \\ x \text{ моль Mg} - 4,48 \text{ л H}_2 \end{array} \quad x = \frac{1 \text{ моль} \cdot 4,48 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 0,2 \text{ моль};$$

$$m(\text{Mg}) = Mv, \text{ где } v = x;$$

$$m(\text{Mg}) = 24 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ моль} = 4,8 \text{ г.}$$

Следовательно, в 6 г смеси содержится 6 г — 4,8 г = 1,2 г примесей, что составляет:

$$\omega(\text{примесей}) = 12 : 6 \cdot 100 \% = 20 \%.$$

Вопросы и задания

1. Сформулируйте закон постоянства состава и закон сохранения массы вещества.

2. Как используют на практике закон постоянства состава и закон сохранения массы вещества?

3. Какую информацию дают химическая формула и химическое уравнение?

4. Вычислите массовую долю ω (%) следующих веществ: а) Na_2CO_3 ; б) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.
5. В каком количестве вещества Na_3PO_4 содержится: а) 23 г натрия; б) 93 г фосфора?
6. Сколько граммов меди содержится в 5 молях: а) CuO ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$?
7. Определите простейшую формулу гидросульфита калия, если состав этого соединения следующий: массовая доля калия 54,2%, серы 44,4%, водорода 1,4%.
8. Сколько миллилитров воздуха (н. у.) потребуется для сжигания серы массой 4 г до SO_2 (содержание кислорода в воздухе считайте равным $\frac{1}{5}$ по объему)?
9. Сколько граммов гидроксида натрия требуется для превращения сульфата меди(II) массой 16 г в гидроксид меди(II)?

1.4. Основные классы неорганических соединений

Как известно, все вещества делятся на две основные группы — вещества простые и сложные. Если вещество образовано одинаковыми атомами, то его называют *простым*, если разными — *сложным*.

Сложные вещества подразделяют на основные классы химических соединений и на неосновные. К *основным* классам химических соединений относятся оксиды, основания (гидроксиды), кислоты, соли. К *неосновным* относятся, например, пероксиды, галогенангидриды и многие другие; изучение их не входит в программу.

Оксиды

Оксиды — это сложные вещества, состоящие из атомов кислорода и какого-либо другого элемента.

К оксидам относятся, например, K_2O , CaO , Fe_2O_3 , CO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7 , OsO_4 . Оксиды образуют все химические элементы кроме He, Ne, Ar.

Давая названия оксидам, придерживаются следующих правил:

1) вначале указывают слово «оксид», затем в родительном падеже — название второго элемента: BaO — оксид бария, K_2O — оксид калия;

2) если элемент может образовывать несколько оксидов, то после названия элемента в скобках указывают его валентность, например: N_2O_5 — оксид азота(V), N_2O — оксид азота(I), FeO — оксид железа(II), Fe_2O_3 — оксид железа(III);

3) при написании формул оксидов кислород всегда ставят на второе место, например NO , кроме OF_2 .

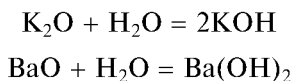
По химическим свойствам оксиды делятся на солеобразующие и несолеобразующие. К последним относятся, например, N_2O , NO , SiO — они не взаимодействуют с основаниями и не образуют солей.

Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды. Оксиды, гидраты которых являются основаниями, называют *основными*. Например, оксиды Na_2O , CuO являются основными, так как им соответствуют основания $NaOH$, $Cu(OH)_2$. Как правило, основными оксидами могут быть оксиды металлов с валентностью I и II.

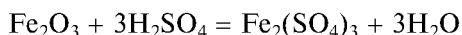
Для основных оксидов характерны следующие свойства:

1) оксиды щелочных (Li , Na , K , Rb , Cs , Fr) и щелочноземельных (Ca , Sr , Ba , Ra) металлов при взаимодействии с водой образуют основания, например:



остальные основные оксиды с водой практически не взаимодействуют;

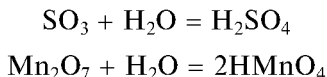
2) основные оксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду:



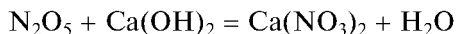
Кислотные оксиды. Оксиды, гидраты которых являются кислотами, называют *кислотными*. К кислотным относятся оксиды неметаллов и металлов. Например, N_2O_3 , P_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 , CO_2 , V_2O_5 , Cl_2O_7 — кислотные оксиды, так как им соответствуют кислоты HNO_2 , H_3PO_4 , H_2CrO_4 , $HMnO_4$ и т.д.

Кислотные оксиды проявляют следующие свойства:

1) взаимодействуют с водой с образованием кислот, например:



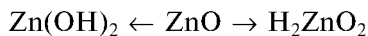
2) реагируют с основаниями (щелочами), образуя соль и воду:



3) взаимодействуют с основными оксидами, образуя соли:

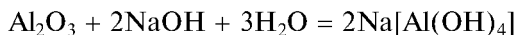
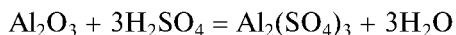


Амфотерные оксиды. Оксиды металлов, которые в зависимости от среды проявляют основные или кислотные свойства, т.е. реагируют с кислотами и основаниями, называют *амфотерными*. Им соответствуют и кислоты, и основания, например:

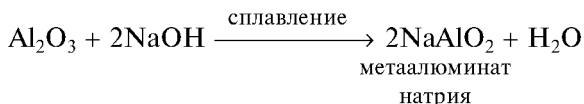


Амфотерные оксиды проявляют следующие свойства:

1) реагируют с кислотами и основаниями:



при сплавлении оксида алюминия Al_2O_3 с щелочами образуются метаалюминаты:



2) с водой непосредственно не взаимодействуют.

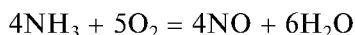
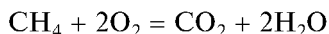
Получение оксидов. Для получения оксидов могут быть использованы несколько способов.

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом при нагревании:

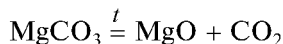
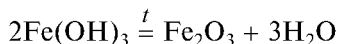
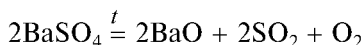


При горении щелочных металлов в кислороде образуются пероксиды, например Na_2O_2 , K_2O_2 ; только литий образует Li_2O .

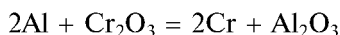
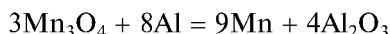
2. Горение сложных веществ в кислороде:



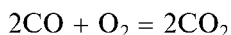
3. Разложение сложных веществ:



4. Взаимодействие оксидов металлов с другим металлом:



5. Разложение оксидов с высшей валентностью элемента или окисление оксидов с низшей валентностью:



Основания (гидроксиды)

Основания (гидроксиды) — это сложные вещества, которые состоят из атомов металла и одной или нескольких гидроксогрупп OH^- .

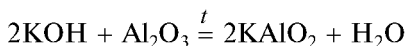
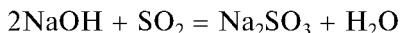
Согласно международной номенклатуре соединения, содержащие гидроксогруппу, называют *гидроксидами*.

Если металл имеет переменную валентность, то после названия гидроксида в скобках указывают валентность металла; например, CuOH — гидроксид меди(I); Cu(OH)_2 — гидроксид меди(II).

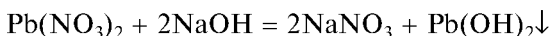
Гидроксиды делятся на гидроксиды, которые растворяются в воде (*растворимые*), и гидроксиды, которые не растворяются в воде (*нерастворимые*). Растворимые гидроксиды называют *щелочами*. Щелочи образуются щелочными и щелочноземельными металлами.

Свойства оснований. 1. Основания — твердые вещества (кроме гидрата аммония NH_4OH). Они имеют разный цвет и различную растворимость в воде. Растворы щелочей изменяют окраску индикаторов: бесцветный фенолфталеин переходит в малиновый, красный лакмус — в синий, метиловый оранжевый — в желтый. Щелочи могут разрушать ткани и кожу, поэтому обращаться с ними следует осторожно.

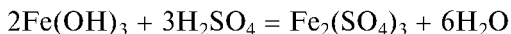
2. Щелочи реагируют с кислотными и амфотерными оксидами:



3. Растворы щелочей взаимодействуют с растворами солей:



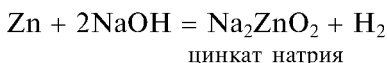
4. Все основания могут реагировать с кислотами (реакция нейтрализации):

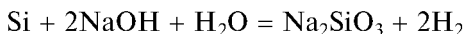


5. Нерастворимые в воде гидроксиды при нагревании разлагаются, а щелочи, как правило, плавятся без разложения (исключение составляет LiOH):



6. Щелочи могут взаимодействовать с некоторыми простыми веществами:

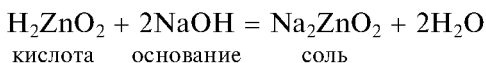
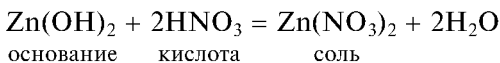




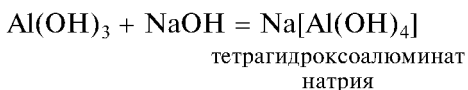
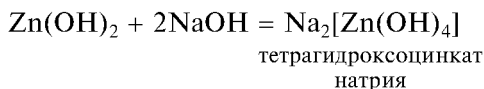
7. Гидроксиды, которые в зависимости от условий среды проявляют свойства кислот и оснований, называют *амфотерными*.

К амфотерным основаниям можно отнести $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ и др.

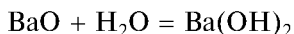
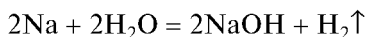
Амфотерные гидроксиды взаимодействуют с растворами щелочей и кислот, например:



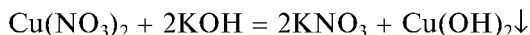
Взаимодействие с щелочами может проходить с образованием комплексных солей:



Получение оснований. 1. Щелочи можно получить при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов, а также их оксидов с водой:



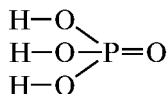
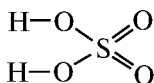
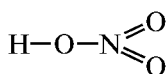
2. Нерастворимые в воде основания получают в результате реакции обмена между солью и щелочью:



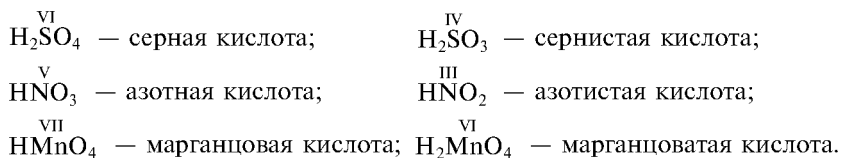
Кислоты

Кислоты — это сложные вещества, содержащие атомы водорода, способные замещаться на атомы металла.

Графические формулы кислот:

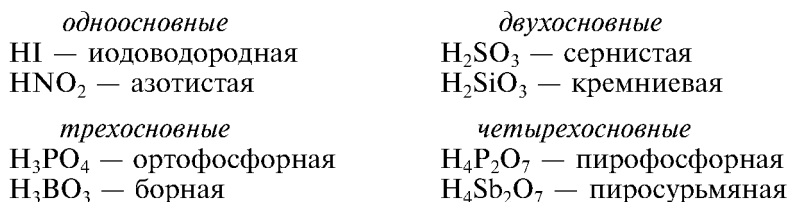


Название кислородсодержащей кислоты зависит от валентности элемента ее образующего: если кислота содержит элемент в высшей валентности, то к названию этого элемента добавляют *-ная* или *-вая* и слово *кислота*. Название кислоты, которая содержит элемент в меньшей валентности, имеет суффикс и окончание *-истая*. Приведем пример:



Название бескислородных кислот состоит из названия неметалла с добавлением буквы *о* и слова *водородная*, например: HCl — хлороводородная кислота; H_2S — сероводородная кислота.

По способности атомов водорода замещаться на атом металла кислоты могут быть одноосновные, двухосновные, трехосновные, четырехосновные и т. д. Приведем пример кислот:



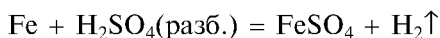
Свойства кислот. 1. Кислоты могут быть твердыми (H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2SiO_3 , HPO_3) и жидкими (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl и т. д.), сильными (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) и слабыми (H_2SiO_3 , H_2CO_3 , H_2SO_3 , CH_3COOH , H_2S), летучими (H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_3 , многие бескислородные кислоты) и нелетучими (H_2SO_4 , H_3PO_4).

2. Растворы кислот изменяют цвет индикаторов: синий лакмус — в красный, метиловый оранжевый — также в красный.

3. Растворы сильных кислот могут разрушать ткани и кожу.

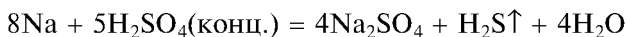
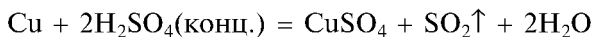
4. Кислоты реагируют с металлами. Взаимодействие кислот с металлами зависит от концентрации кислоты и активности металла (см. электрохимический ряд напряжений металлов):

а) кислоты HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 (разб.) реагируют со всеми металлами (кроме Pb), которые стоят в ряду напряжений до водорода, при этом выделяется водород; например:

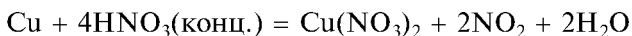
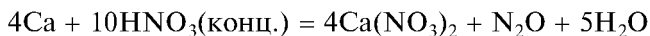


б) концентрированная H_2SO_4 при нагревании реагирует: со всеми металлами (кроме Pt и Au), при этом водород не выделяется; с тяжелыми (плотность $> 5 \text{ г/см}^3$) металлами образуется газ

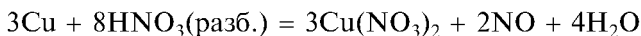
SO₂ (оксид серы(IV)); с более активными легкими (плотность < 5 г/см³) металлами выделяется H₂S (сероводород):



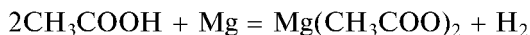
в) концентрированная HNO₃ с щелочными и щелочноземельными металлами образует газ N₂O — оксид азота(I), с другими тяжелыми металлами — оксид азота(IV) NO₂:



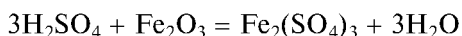
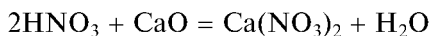
г) разбавленная HNO₃ взаимодействует с щелочными и щелочноземельными металлами, а также с Zn, Fe, Sn, при этом выделяется газ NH₃ (аммиак) или образуется соль аммония (NH₃ + HNO₃ = NH₄NO₃), при реакции с остальными тяжелыми металлами (плотность > 5 г/см³) образуется оксид азота(II) NO:



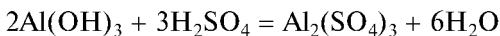
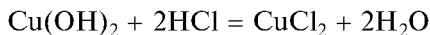
д) кислоты H₂CO₃, H₂SO₃, CH₃COOH — слабые, взаимодействуют только с активными металлами:



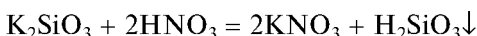
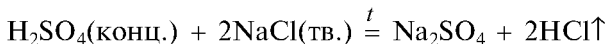
5. Кислоты реагируют с основными и амфотерными оксидами, образуя соль и воду:



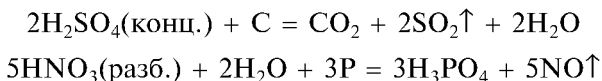
6. Кислоты взаимодействуют с гидроксидами, образуя соль и воду:



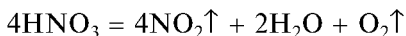
7. Кислоты взаимодействуют с солями, при этом образуются новая соль и новая кислота. Реакции могут протекать с растворами солей (тогда одно из веществ должно выпадать в осадок или выделяться в виде газа), а также с твердыми солями (тогда это должна быть соль менее сильной или более летучей кислоты):



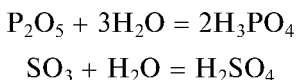
8. Кислоты-окислители — концентрированная H_2SO_4 и концентрированная и разбавленная HNO_3 могут взаимодействовать с неметаллами:



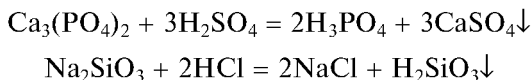
9. При нагревании некоторые кислоты разлагаются:



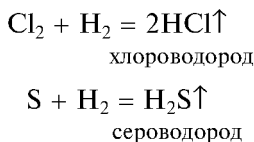
Получение кислот. 1. Кислородсодержащие кислоты получают при взаимодействии кислотных оксидов с водой:



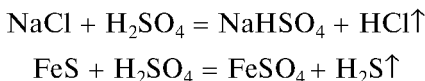
или реакцией обмена между солью и кислотой:



2. Бескислородные кислоты получают синтезом из простых веществ с последующим растворением полученных газов в воде:



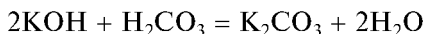
или реакцией обмена между солью и кислотой:

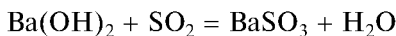
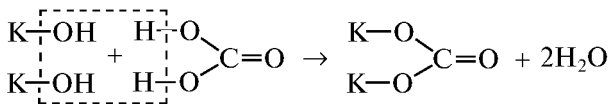


Соли

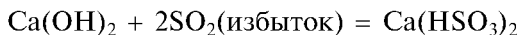
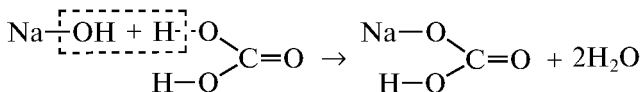
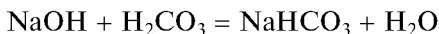
Соли — это продукт полного или частичного замещения атомов водорода в молекуле кислоты на атомы металла или продукт полного или частичного замещения гидроксогрупп в молекуле основания на кислотный остаток.

Классификация солей. 1. *Средние (нормальные) соли* — это продукт полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла:

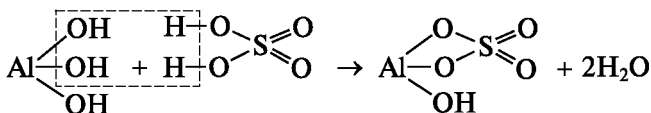
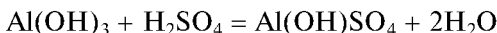
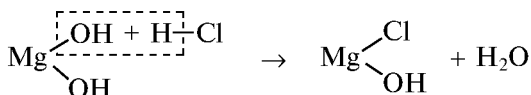
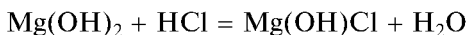




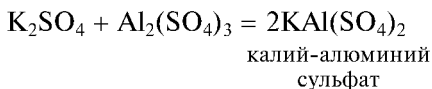
2. *Кислые соли* — это продукт неполного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла:



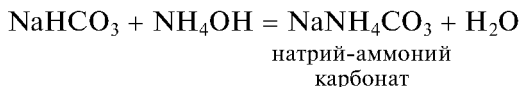
3. *Основные соли* — это продукт неполного замещения групп OH молекулы основания на кислотный остаток:



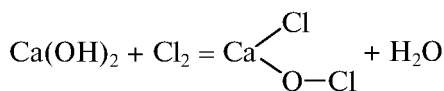
4. *Двойные соли* — соли, состоящие из катионов разных металлов и общего кислотного остатка:



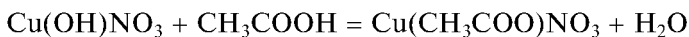
Вместо атома калия может быть атом любого элемента главной подгруппы I группы, а вместо атома алюминия — атом любого элемента III группы. Вместо атома одного из металлов в образовании двойной соли могут участвовать ионы аммония:



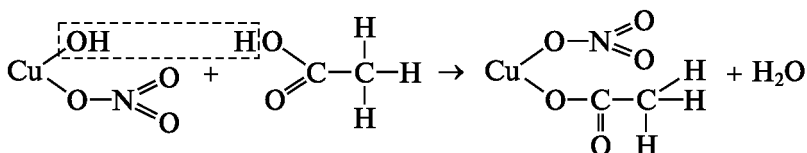
5. *Смешанные соли* — соли, состоящие из катиона металла и разных кислотных остатков:



хлорид-гипохлорид кальция
(хлорная известь)



нитрат-ацетат
меди(II)



Названия солей образованы из названий кислотных остатков и названий элементов металлов с указанием валентности металла римской цифрой в скобках, например:

NaNO_3 — нитрат натрия; FeSO_4 — сульфат железа(II);
 NaNO_2 — нитрит натрия; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа(III).

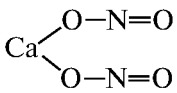

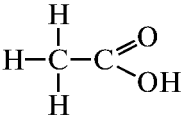
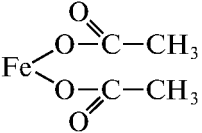
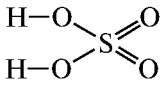
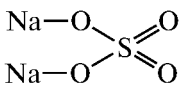
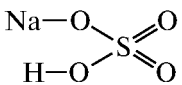
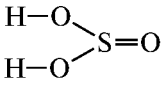
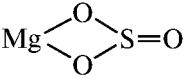
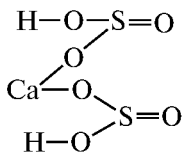
Названия солей бескислородных кислот и соединений металлов с неметаллами образуют от названия неметалла с добавлением суффикса *-ид*, далее дают название металла:


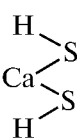
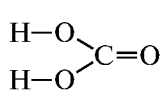
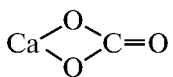
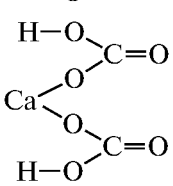
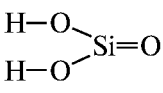
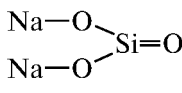
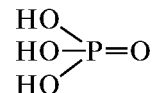
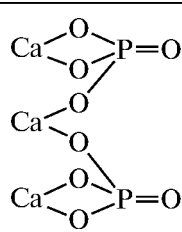
NaCl — хлорид натрия;
 CaS — сульфид кальция;
 CaC_2 — карбид кальция.

В табл. 1.3, 1.4 представлены названия и строение некоторых солей.

Таблица 1.3. **Строение солей и названия их кислотных остатков**

Название и формула кислоты	Формула соли	Название кислотного остатка согласно международной номенклатуре	Графическая формула соли
Азотная HNO_3 	$\text{Ba(NO}_3)_2$	Нитрат NO_3^-	

Название и формула кислоты	Формула соли	Название кислотного остатка согласно международной номенклатуре	Графическая формула соли
Азотистая HNO_2 $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	Нитрит NO_2^-	
Хлороводородная HCl $\text{H}-\text{Cl}$	MgCl_2	Хлорид Cl^-	
Уксусная CH_3COOH 	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Ацетат CH_3COO^-	
Серная H_2SO_4 	Na_2SO_4 NaHSO_4	Сульфат SO_4^{2-} Гидросульфат HSO_4^-	 
Сернистая H_2SO_3 	MgSO_3 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$	Сульфит SO_3^{2-} Гидросульфит HSO_3^-	 

Название и формула кислоты	Формула соли	Название кислотного остатка согласно международной номенклатуре	Графическая формула соли
Сероводородная H_2S 	CuS $Ca(HS)_2$	Сульфид S^{2-} Гидросульфид HS^-	$Cu=S$ 
Угльная H_2CO_3 	$CaCO_3$ $Ca(HCO_3)_2$	Карбонат CO_3^{2-} Гидрокарбонат HCO_3^-	 
Кремниевая H_2SiO_3 	Na_2SiO_3	Силикат SiO_3^{2-}	
Фосфорная H_3PO_4 	$Ca_3(PO_4)_2$	Фосфат PO_4^{3-}	

Свойства солей. 1. Все соли являются твердыми кристаллическими веществами разного цвета с различной растворимостью в воде. По растворимости в воде соли можно разделить на растворимые, малорастворимые и практически нерастворимые в воде:

а) почти все соли, содержащие катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ и анионы NO_3^- , CH_3COO^- растворяются в воде;

б) растворяются в воде соли кислоты HCl , кроме $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $CuCl$, $PbCl_2$;

в) растворимы соли серной кислоты, кроме $BaSO_4$, $PbSO_4$;

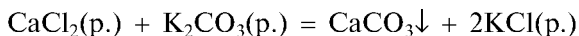
Таблица 1.4. Названия и строение солей

Формула соли	Название соли согласно международной номенклатуре	Графическая формула соли
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Дигидрофосфат кальция	
CaHPO_4	Гидрофосфат кальция	
$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$	Дигидроксонитрат висмута(III)	
$\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$	Гидроксонитрат висмута(III)	

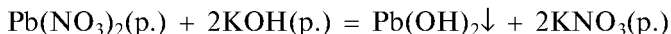
г) соли кислот H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 не растворяются в воде, кроме солей, содержащих катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , а также BaS , MgS .

Следует уметь пользоваться таблицей растворимости солей и оснований в воде, приведенной в прил. 1.

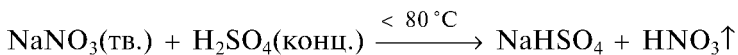
2. Растворы солей реагируют друг с другом, при этом до начала реакции обе соли должны быть растворимы (р.) в воде, а после реакции одна из солей должна быть в осадке (\downarrow), т. е. нерастворима:



3. Растворы солей реагируют с гидроксидами (щелочами):



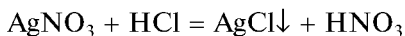
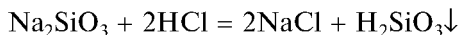
4. Соли реагируют с кислотами, при этом необходимо помнить о летучести кислот. Так, сильная нелетучая кислота вытесняет из твердых (тв.) солей другие летучие кислоты:



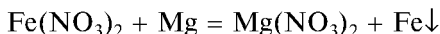
С растворами солей вытеснение кислот не происходит. Но более сильные летучие кислоты могут вытеснить из солей более слабые летучие кислоты:



или, если образуется нерастворимая кислота или соль:



5. Растворы солей реагируют с металлами, при этом необходимо пользоваться рядом напряжений металлов (более активные металлы вытесняют из солей менее активные):

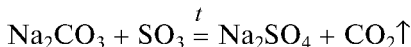
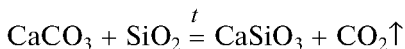


Не следует использовать щелочные и щелочноземельные металлы, так как они реагируют с водой.

6. При нагревании многие соли разлагаются:



7. Соли летучих кислотных оксидов реагируют с нелетучими кислотными оксидами:

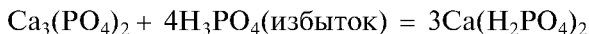


Получение солей. При получении солей в каждом конкретном случае необходимо учитывать условия реакции и свойства участвующих в ней веществ.

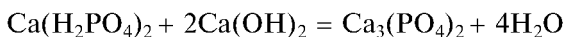
1. Кислые соли могут быть получены при взаимодействии основания с избытком кислоты:



или средней соли с избытком кислоты:



Для перевода кислой соли в среднюю необходимо добавить основание:



2. Основные соли могут быть получены при взаимодействии избытка основания с кислотой:



или недостатка основания со средней солью:



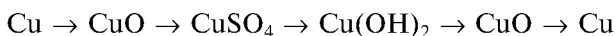
Для перевода основной соли в среднюю нужно добавить кислоту:



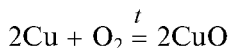
Необходимо отметить, что основные соли обладают меньшей растворимостью, чем средние. Подобно средним солям они взаимодействуют с кислотами и солями. Кислые же соли обладают большей растворимостью, чем средние: например, соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ нерастворима в воде, CaHPO_4 малорастворима, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ растворима.

Генетическая связь между классами неорганических соединений

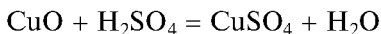
Простые вещества и отдельные классы неорганических соединений могут взаимодействовать между собой, т.е. между простыми и сложными веществами существует *генетическая связь*. Проследим эту связь на примере следующего ряда превращений:



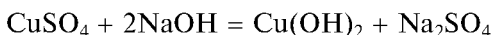
Оксид CuO можно получить по реакции



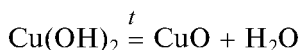
Из оксида CuO получаем CuSO_4 по реакции



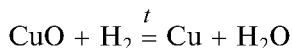
Сульфат меди(II) CuSO_4 можно превратить в гидроксид меди(II):



Гидроксид Cu(OH)_2 легко переходит при нагревании в оксид меди(II):



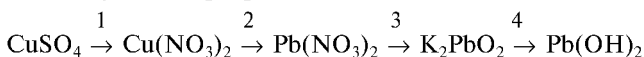
Оксид CuO можно восстановить водородом до свободной меди:



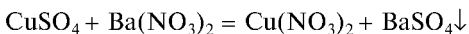
Такая последовательность химических реакций, когда одно вещество переходит в другое, называют *циклом химических превращений*.

Пример выполнения задания

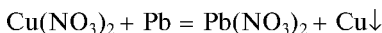
Задание. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



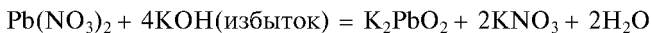
Решение. 1. Для получения $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ нельзя брать HNO_3 , так как она летучая, а H_2SO_4 — нелетучая, следовательно необходимо взять соль:



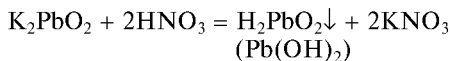
2. Для получения $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ брать соль свинца(II) нежелательно, так как почти все соли свинца(II) нерастворимы в воде. Нужно взять нитрат металла, стоящего в ряду напряжений перед свинцом:



3. Соединения свинца валентностью II и IV проявляют амфотерные свойства:



4. Для выделения гидроксида из соли необходимо взять кислоту:



Вопросы и задания

1. Приведите примеры оксидов: а) кислотных; б) основных; в) амфотерных; г) несолеобразующих (безразличных).

2. Назовите следующие оксиды: N_2O , SO_2 , Mn_2O_7 , SnO , Cr_2O_3 , CaO , OsO_4 , K_2O .

3. Какие оксиды встречаются в природе?

4. Почему не могут существовать в природе такие оксиды, как оксид кальция и оксид фосфора(V)?

5. Выведите формулы кислотных оксидов из формул следующих кислот: HNO_2 , H_2MnO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_3BO_3 .

6. Напишите формулы оксидов, которые можно получить, разлагая нагреванием следующие гидроксиды: LiOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, H_3AsO_4 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2SiO_3 , H_2SO_4 .

7. Напишите уравнения реакций между следующими оксидами:

а) оксидом кальция и оксидом азота(V);

б) оксидом серы(VI) и оксидом меди(II);

в) оксидом фосфора(V) и оксидом калия;

г) оксидом железа(III) и оксидом кремния(IV).

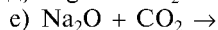
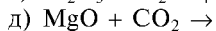
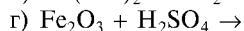
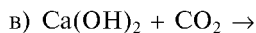
8. Какие из следующих веществ будут реагировать с оксидом азота(V):

а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) H_2SO_4 ; в) MgCl_2 ; г) K_2O ; д) H_2O ; е) SO_2 ?

9. Закончите уравнения следующих реакций получения солей:

а) $\text{KOH} + \text{SO}_3 \rightarrow$

б) $\text{LiOH} + \text{Cl}_2\text{O}_7 \rightarrow$



10. Назовите гидроксиды, формулы которых приведены: NaOH , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CsOH , KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Какие из них растворимы, какие — нет?

11. С какими из перечисленных веществ вступит в реакцию гидроксид бария: SO_3 , O_2 , HNO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 , Al_2O_3 ? Составьте уравнения реакций.

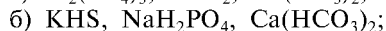
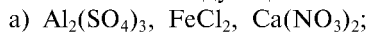
12. Какие из перечисленных оснований могут быть получены взаимодействием оксида с водой: KOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$? Напишите уравнения реакций.

13. Назовите следующие кислоты: HBr , H_3PO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , H_2SO_3 , HNO_2 , H_3AsO_4 , H_2CO_3 .

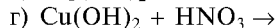
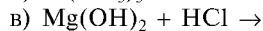
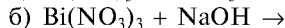
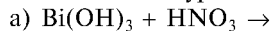
14. Какие оксиды соответствуют кислотам: H_2SO_3 , HNO_2 , HClO_4 , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, HClO ?

15. С какими из перечисленных веществ вступит в реакцию серная кислота: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CO_2 , SiO_2 , PbO , H_3PO_4 , Cu , Fe , H_2O ? Составьте уравнения реакций.

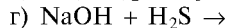
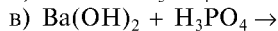
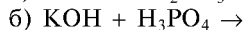
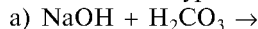
16. Назовите следующие соли:



17. Напишите уравнения реакций образования основных солей:

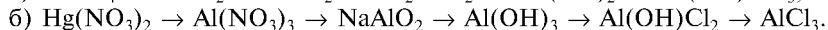
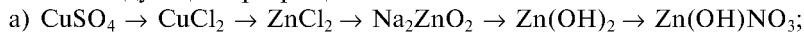


18. Напишите уравнения реакций образования кислых солей:



19. Напишите молекулярные и графические формулы кислых бариевых солей фосфорной кислоты. Как превратить эти соли в нормальные?

20. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



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

Изучив главу, следует:

знать современную формулировку Периодического закона, структуру Периодической системы Д. И. Менделеева, строение атома;

уметь определять элемент по электронной формуле; устанавливать по порядковому номеру элемента номер периода и номер группы, в которых он находится, а также формулу и характер высшего оксида и соответствующего ему гидроксида; записывать электронную формулу данного элемента и сравнивать его с соседними элементами в периоде и группе.

2.1. История создания Периодической системы

В истории каждого научного открытия можно выделить два этапа: первый — установление частных закономерностей и второй — сам акт открытия и признание этого открытия.

Д. И. Менделеев в связи с этим писал, что нет ни одного, сколь-либо общего закона природы, который бы основался сразу; всегда его утверждению предшествует «много предчувствий...». Многие предшественники Д. И. Менделеева предлагали свои таблицы и графики элементов. Некоторые из них вскоре после открытия и утверждения Периодического закона выступили с претензиями на право первенства открытия. Поэтому кратко рассмотрим главные идеи предшественников открытия Периодического закона.

В начале XIX в. основатель атомистики Дж. Дальтон ввел важнейшую характеристику элементов — атомный вес (позднее было введено понятие «атомная масса»). С введением этого понятия химия получила в свое распоряжение важнейшее средство для изучения количественного состава сложных тел. Первый, кто применил количественные характеристики элементов, был И. В. Деберейнер (1829). Он установил так называемый *закон триад*, т. е. групп, состоящих из трех сходных элементов, где помимо химического сходства имеет место и закономерность в отношении масс атомов: атомная масса среднего в триаде элемента приблизительно равна среднему арифметическому атомных масс двух крайних элементов.

Например, атомная масса лития в триаде Li—Na—K равна 7, калия — 39, следовательно по Деберейнеру атомная масса натрия равна $(7 + 39) : 2 = 23$.

Позднее М. Петтенкофер (1850) и Ж. Б. Дюма (1857) объединили большее число элементов в триады. Французский ученый Э. Д. де Шанкуртуа (1862) выступил с системой элементов, представленной в виде графика. Это так называемая *винтовая линия Шанкуртуа*. Он разместил все известные элементы в порядке увеличения массы атома по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные элементы располагались друг под другом, но классификация де Шанкуртуа оказалась слишком пространной и представляла необъятные просторы для фантазирования.

Дж. А. Ньюлэндс (1863) определил, что если сходные элементы расположить друг под другом, то каждый восьмой элемент в ряду располагается под первым, свойства элемента повторяются; таким образом, подобно октавам в музыке — эта особенность была названа *законом октавы*. Сам принцип последовательного распределения элементов без каких-либо пропусков исключал возможность открытия новых элементов; кроме того, многие элементы попадали на не соответствующие им места, например:

H	1	F	8	Cl	15
Li	2	Na	9	K	16
Be	3	Mg	10	Ca	17
B	4	Al	11	Cr	18
C	5	Si	12	Ti	19
N	6	P	13	Mn	20
O	7	S	14	Fe	21

Немецким химиком Л. Мейером (1864) была составлена таблица химических элементов. В таблице Мейера 44 элемента (из 62 известных в то время) расставлены в шести столбцах по признаку валентности элементов по водороду. Таблица эта никакой периодичности элементов не выражала. В 1868 г. Л. Мейер составил еще одну таблицу, мало отличавшуюся от первой. Он не опубликовал ее, и она увидела свет только в 1895 г. (после смерти автора). С появлением первого сообщения об открытии Периодического закона Д. И. Менделеевым Л. Мейер в 1870 г. выступил со статьей, в которой была приведена новая таблица элементов и график периодической зависимости атомных объемов. В этой статье Л. Мейер утверждал, что он раньше Д. И. Менделеева пришел к Периодической системе.

Д. И. Менделеев в нескольких статьях, а также в «Основах химии» показал полную несостоятельность аргументов Л. Мейера.

2.2. Периодический закон Д. И. Менделеева

Обобщив изыскания химиков и сведения об известных в то время элементах, Д. И. Менделеев в 1869 г. сформулировал *Периодический закон химических элементов*:

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

За основу Периодической системы Д. И. Менделеев берет не только атомную массу, но и химические свойства элементов; иначе и не объяснить, почему калий расположен в Периодической системе после аргона, никель — после кобальта, иод — после теллура, хотя атомная масса первых меньше; такое расположение элементов как бы противоречит основной формулировке закона. Да и сам Д. И. Менделеев публикует свою первую таблицу (1 марта 1869 г.) под названием «Опыт системы элементов, основанный на их атомном весе и химическом сходстве».

В чем же сущность Периодического закона, открытого Д. И. Менделеевым в 1869 г.? Каковы его основные черты?

Рассмотрим для примера (табл. 2.1) свойства элементов одного ряда в порядке увеличения их атомной массы.

Таким образом, с увеличением атомной массы элементов:

- 1) периодически ослабевают металлические свойства и усиливаются неметаллические;
- 2) периодически увеличивается валентность атомов элементов по кислороду;

Таблица 2.1. Свойства элементов одного ряда

Характеристика	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Порядковый номер	11	12	13	14	15	16	17	18
Атомная масса	23	24	27	28	31	32	35,5	40
Формула высшего оксида	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	—
Свойство высшего оксида	Основной	Слабосредственный	Амфотерный	Слабокислотный	Кислотный	Сильнокислотный	Сильнокислотный	—
Формула гидроксидов	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	—
Свойство гидроксидов	Сильное основание	Слабое основание	Амфотерное основание	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Самая сильная кислота	—

3) периодически уменьшается валентность по водороду, начиная с IV группы:



Изменение химических свойств при последовательном переходе от элемента к элементу происходит посредством отрицания. Внутри периода происходит отрицание одних свойств (металлических) другими, противоположными (неметаллическими).

Каждый период завершается благородным элементом, который также является отрицанием предыдущего.

Новый период начинается с элемента, как бы повторяющего свойства первого элемента предшествующего периода, но это повторение происходит на иной, более высокой ступени.

Периодическая система демонстрирует, как количественные изменения — рост атомной массы — приводят к качественным — изменению химических свойств, и при определенном незначительном изменении атомной массы происходит резкое изменение качества — скачок, например от фтора к неону, от неона к натрию.

Таким образом, свойства химических элементов по мере возрастания их атомных масс изменяются периодически.

2.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Периодический закон был оформлен Д. И. Менделеевым в виде Периодической системы элементов. Существует много вариантов Периодической системы. В России пользуются короткой прямоугольной формой в виде таблицы, где по горизонтали расположены периоды, по вертикали — группы.

Период — это горизонтальный ряд элементов, в котором свойства изменяются от типичного металла до типичного неметалла и заканчиваются благородным газом (пока за исключением седьмого периода).

Всего семь периодов:

1-й	период содержит	2 элемента	} малые периоды
2-й	—	8	
3-й	—	8	
4-й	—	18	} большие периоды
5-й	—	18	
6-й	—	32	
7-й	—	18	} незаконченный период

Для компактности и удобства пользования Периодической системой 14 элементов шестого периода, очень сходных по хими-

ческим свойствам с лантаном, вынесены в отдельный ряд под названием *лантаноиды*.

Подобно лантаноидам в отдельный ряд вынесены элементы, идущие за актинием, под названием *актиноиды*; правда, разные по химическим свойствам (если для лантаноидов характерна валентность III, то в случае актиноидов валентность меняется; только элементы, стоящие в ряду после кюрия, проявляют валентность III).

Группа — вертикальный ряд, в котором один под другим размещены сходные между собой элементы.

В современной Периодической системе всего восемь групп. Каждая из них делится на главную и побочную подгруппы.

Главные подгруппы образованы вертикальными рядами, начинающимися с элементов малых периодов, в которых сверху вниз нарастают металлические свойства. Так, в главной подгруппе VII группы фтор F_2 и хлор Cl_2 — газы, бром Br_2 — жидкость, иод I_2 — твердое кристаллическое вещество с металлическим блеском.

Побочные подгруппы состоят из элементов только больших периодов. Практически все эти элементы являются металлами и объединяются по сходным признакам.

Велико значение Периодической системы. Вот некоторые высказывания авторитетных химиков и физиков.

«Периодическая система Менделеева явилась самым большим вкладом одного человека в общую химию всех элементов. Она обладала очень важным значением как обобщение имеющихся в то время знаний, а также большой предсказательной силой, что с самого начала было доказано открытием новых элементов» (Дж. У. Линнет, Англия).

«Периодическая система позволила Д. И. Менделееву предсказать новые элементы и их свойства, исправить атомные веса и формулы химических соединений» (Я. К. Сыркин).

«Периодический закон, вскрывший глубочайшие принципы строения вещества, позволяет систематизировать все многообразие физико-химических свойств отдельных элементов и их соединений» (Г. Н. Флеров).

Таким образом, с открытием Периодического закона появилась возможность предсказывать и описывать новые элементы и их соединения. На основе этого закона Д. И. Менделеевым были исправлены атомные массы многих элементов, заполнены все «пустые клетки» до 92-го элемента, а также открыты трансурановые элементы. Периодический закон оказал влияние на развитие различных областей химии. Периодический закон имеет огромное философское значение — подтверждает общие законы развития природы.

В мае 2006 г. в Объединенном институте ядерных исследований под руководством академика Ю. Оганесяна опытным химическим

путем подтверждено существование элемента 112. Это открытие одновременно служит подтверждением синтеза более тяжелых элементов 114 и 116. Мишень из плутония-242 облучалась ускоренными до $0,1c$ (c — скорость света) ионами кальция-48. В реакции образовался изотоп элемента 114. Через полсекунды изотоп после α -распада превращался в изотоп элемента 112.

В этом же году в России открыт элемент 118. Однако признание Международным союзом теоретической и прикладной химии каждого элемента — длительная процедура. Открытые в Объединенном институте ядерных исследований сверхтяжелые элементы 112, 113, 114, 115, 116 и 118 попадут в Периодическую таблицу не ранее 2009 г.

2.4. Строение атома. Развитие Периодического закона Д. И. Менделеева

Периодический закон Д. И. Менделеева выявил взаимную связь химических элементов. Изучение Периодического закона поставило ряд вопросов.

1. В чем причина сходства и различия элементов?
2. Чем объясняется периодическое изменение свойств элементов?
3. Почему соседние элементы одного периода отличаются по свойствам, в то время как их атомные массы близки, и наоборот, в подгруппах атомные массы соседних элементов существенно различаются, а свойства сходные?
4. Почему расположение элементов в порядке возрастания атомных масс нарушается элементами Ar, K; Co, Ni; Te, I?

На все эти вопросы наука нашла ответ, выяснив строение атомов элементов.

Большинство ученых признавали реальное существование атомов. Но понятие о них было неправильное (метафизическое). Атом понимали как самую мельчайшую частицу вещества, твердый непроницаемый шарик, неделимый ни при каких условиях. Лишь некоторые передовые ученые предполагали, что атом имеет сложное строение и при определенных условиях может быть делим.

Лишь в конце XIX в. были сделаны открытия, показавшие сложность строения атомов и возможность превращения при известных условиях одних атомов в другие. На основе этих открытий быстро развивалось *учение о строении атома*. Атом действительно оказался сложной системой: первыми обнаруженными в атоме частицами были *электроны*.

Уже давно было известно, что при сильном накаливании, а также при освещении ультрафиолетовыми лучами с поверхности металлов отделяются отрицательно заряженные частицы и ме-

таллы заряжаются положительно. В выяснении природы этого явления большое значение имели работы русского ученого А. Г. Столетова и английского ученого У. Крукса.

В 1879 г. У. Крукс исследовал поведение электронных лучей в магнитном или электрическом поле, а также вращение вертушки, помещенной внутри катодной трубки, под действием электрического тока высокого напряжения.

Свойство катодных лучей приводить в движение тела и отклоняться в магнитном и электрическом полях позволило сделать вывод, что это материальные частицы, несущие наименьший отрицательный заряд. Впоследствии эти частицы были названы электронами. Так как электроны могут быть получены независимо от вещества, из которого состоят электроды, это доказывает, что электроны входят в состав атомов любого элемента.

В 1896 г. А. Беккерель обнаружил, что соединения урана обладают способностью испускать какие-то невидимые лучи, действующие на фотографическую пластинку, завернутую в черную бумагу.

М. Кюри-Склодовская и П. Кюри, продолжая исследования А. Беккереля, в 1898 г. открыли в урановой руде два новых элемента — радий и полоний, обладающие излучением очень большой активности. Они установили, что этим свойством обладают и другие элементы, находящиеся в седьмом периоде Периодической системы (торий, актиний).

Свойство атомов элементов самопроизвольно превращаться в атомы других элементов, испуская при этом лучи, невидимые невооруженным глазом, называют *радиоактивностью*.

Электроны являются составной частью атомов всех элементов. Но так как электроны заряжены отрицательно, а атом в целом электронейтрален, то, очевидно, внутри атома находится положительно заряженная часть, которая своим зарядом компенсирует отрицательный заряд электронов.

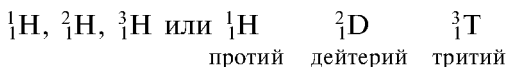
Экспериментальные данные о наличии положительно заряженного ядра и его расположении в атоме были получены английским ученым Э. Резерфордом совместно с его учениками в 1911 г. при исследовании движения α -частиц в газах и других веществах. α -Частицы радиоактивного вещества направляли из свинцовой коробочки через узкое отверстие на тонкую металлическую пластинку. Перед пластинкой и после нее помещали экраны, покрытые сульфидом цинка. Проследивая движение α -частиц, ученый установил, что большинство частиц не отклоняется от первоначального пути. Следовательно, большая часть пространства, занимаемого атомами, пронизаема для них. Часть α -частиц отклонилась от прямолинейного движения, а некоторая ничтожная доля,

примерно одна частица на каждые 10 000, отскакивала в противоположном направлении и давала вспышки на втором экране. Резкое отклонение α -частиц наблюдалось очень редко. Это позволило предположить, что внутри каждого атома в ядре сконцентрированы положительный заряд и масса атома.

Ядро атома водорода является самым простым — имеет заряд +1 и массу, близкую единице. Оно называется *протоном*, что означает «простейший». Таким образом, протон имеет заряд +1 и массу, близкую единице.

В 1930 г. было замечено, что при бомбардировке α -частицами атомов бериллия испускаются новые лучи, обладающие огромной проникающей способностью. В 1932 г. английский физик Д. Н. Чедвик установил, что эти лучи представляют собой поток электронейтральных частиц, названных впоследствии *нейтронами*. На основании тщательного изучения ядерных реакций физики Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон и одновременно В. Гейзенберг в 1932 г. предложили *протонно-нейтронную теорию* строения атомного ядра. Согласно этой теории атомные ядра состоят из протонов и нейтронов. Оба вида частиц, объединяемых под общим названием *нуклоны*, обладают почти одинаковой массой, равной 1. Так как масса электронов в атоме очень мала, по разности между атомной массой и массой протонов рассчитывают число нейтронов.

Таким образом, массовое число определяет общее число протонов и нейтронов, а порядковый номер — число протонов в ядре и электронов в атоме. Однако в природе атомы одного и того же элемента имеют различные атомные массы. Так, атомы водорода имеют массу 1, 2, 3:



Ядра этих атомов содержат одинаковое число протонов, но разное число нейтронов: ядро протия содержит 1 протон, ядро дейтерия — 1 протон и 1 нейтрон, ядро трития — 1 протон и 2 нейтрона.

Разновидности атомов, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа, называют *изотопами*.

В Периодической системе Д. И. Менделеева указана средняя атомная масса элемента по массовым числам всех его изотопов, которые взяты в процентном соотношении их распространенности в природе. Так, атомная масса хлора равна 35,5, так как природный хлор состоит на 75,4 % из изотопов с массовым числом 35 и на 24,6 % из изотопов с массовым числом 37.

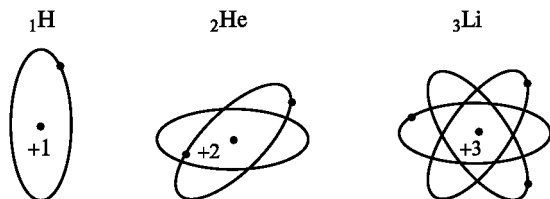
Атомы различных изотопов одного и того же химического элемента наряду с разными ядерными свойствами имеют одинаково-

вое строение электронной оболочки, поэтому химические и физические свойства изотопов почти одинаковые.

Таким образом, открытия в конце XIX в. показали сложность строения атома. На основе этих открытий быстро развивалось учение о строении атома. Остановимся на некоторых ядерных моделях.

На основании экспериментальных работ в 1911 г. Э. Резерфорд высказал гипотезу о *планетарном строении атома*. Согласно этой гипотезе атом представляет собой систему из очень малого по размерам ($10^{-13} - 10^{-12}$ см) ядра, вокруг которого по круговым орбитам двигаются электроны. Число электронов такое, что они своим отрицательным зарядом нейтрализуют положительный заряд ядра.

Ниже приведены модели атомов по Резерфорду:



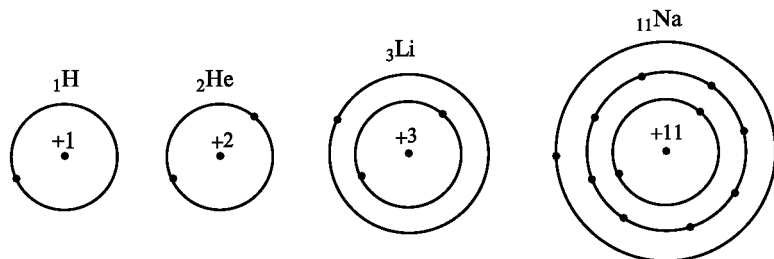
Предложенная Э. Резерфордом ядерная теория строения атома получила широкое распространение, но в дальнейшем исследователи столкнулись с принципиальными трудностями. Так, согласно классической электродинамике электрон должен излучать энергию и двигаться не по окружности, а по спиралевидной кривой и в конце концов упасть на ядро.

На смену теории Э. Резерфорда пришла теория Н. Бора.

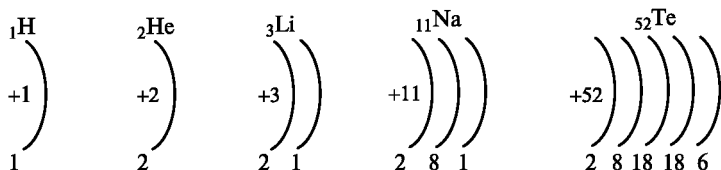
В 1913 г. датский ученый Н. Бор на основе квантовой теории излучения М. Планка развил *квантовую теорию строения атома*.

Исходя из квантовой теории Н. Бор теоретически обосновал модель самого простого из всех атомов — атома водорода. В основу своей теории Н. Бор положил следующий постулат: электрон может двигаться вокруг ядра атома не по любым орбитам, а только по вполне определенным — *разрешенным*.

Схемы атомов по Бору имеют следующий вид:



Обозначая орбиту дугой, а число электронов цифрами, схемы атомов по Косселю можно изобразить так:



При движении электронов по дозволенным орбитам атом не излучает энергию. Излучение и поглощение энергии происходит при переходе электрона с одной орбиты на другую. При этом энергия излучения меняется порциями, или квантами, каждому из которых соответствует определенная частота.

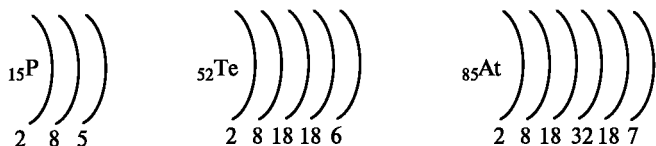
Положению электрона на каждой из стационарных орбит соответствует определенный запас энергии атома. Когда электрон движется по первой орбите, прочность его связи с ядром максимальная, а запас энергии минимальный; такое состояние атома называют *нормальным*.

Если подвести энергию к атому, то электрон переместится на одну из более удаленных орбит; при этом прочность связи его с ядром уменьшится, а запас энергии атома увеличится; такое состояние атома называют *возбужденным*.

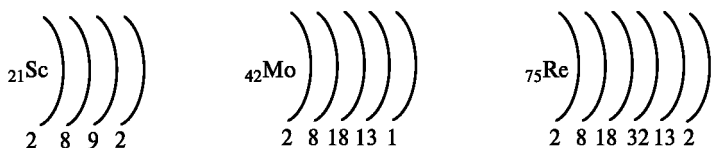
В возбужденном состоянии атом находится лишь миллионные доли секунды, после чего электрон снова возвращается на исходную орбиту. Переход электрона с удаленной орбиты на более близкую сопровождается выделением кванта лучистой энергии.

Для характеристики орбиты Н. Бор ввел *квантовое число*, впоследствии получившее название *главного квантового числа* n . Число орбит элемента определяется номером периода. Так как периодов семь, то различают 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-й уровни энергии, которые называют также квантовыми слоями и обозначают соответственно K, L, M, N, O, P, Q . Общее число электронов в квантовом слое (энергетическом уровне) соответствует $2n^2$, где n — номер слоя.

У элементов главных подгрупп число электронов на последнем квантовом слое равно номеру группы, предпоследний слой — законченный (2, 8, 18 электронов), на остальных число электронов равно $2n^2$. Например, элемент ${}_{15}\text{P}$ расположен в третьем периоде (значит, имеет три квантовых слоя), в пятой группе, главной подгруппе; следовательно, на последнем слое атом фосфора имеет пять электронов, например:



У элементов побочных подгрупп число электронов на последнем квантовом слое равно двум (исключение Cu, Ag, Au, Nb, Mo, Cr, Ru, Rh, Pt — 1 электрон, Pd — 0), предпоследний квантовый слой не закончен, на остальных слоях по $2n^2$ электронов; например:



В 1915—1916 гг. теорию Н. Бора развил немецкий физик А. Зоммерфельд. Он допустил существование не только круговых, но и эллиптических электронных орбит, поэтому для характеристики движения электрона в атоме одного квантового числа уже было недостаточно. А. Зоммерфельд ввел второе квантовое число — *орбитальное l*.

Теория атома, разработанная Н. Бором и развитая А. Зоммерфельдом, несмотря на ряд достижений, все же оказалась несостоятельной. В теории атома Бора—Зоммерфельда предполагалось, что, во-первых, можно определить положение и скорость каждого электрона и, во-вторых, проследить его движение по орбите. Оба этих предположения оказались неверными.

В 1927 г. немецкий физик В. Гейзенберг сформулировал *принцип неопределенности*: невозможно как-либо установить местонахождение электрона в атоме, и строго определенная орбита для него никогда не может стать физической реальностью.

В основе нового квантово-механического подхода к строению атома лежало два основных постулата: 1) электрон можно одновременно рассматривать и как частицу, и как волну; 2) электрон может находиться на любом расстоянии от ядра, однако вероятность его пребывания в разных областях атома различна.

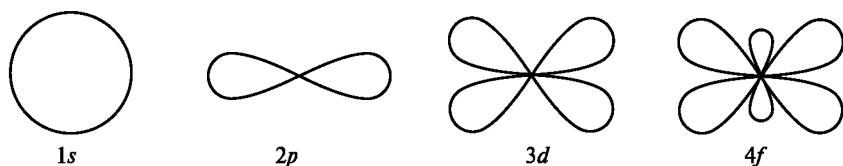
Развитие волновой механики привело к отказу от прежних представлений об определенных электронных орбитах. Если в теории Бора—Зоммерфельда орбита рассматривалась в качестве линии, то квантовая механика вводит понятие пространственной орбиты (орбитали), представляя ее как определенную совокупность положений электрона в атоме.

Электрон может находиться в любой точке пространства вокруг ядра. Поэтому квантовая механика вводит понятие *электронного облака*. Заряд электрона как бы размазывается, расплывается по всему объему этого облака. Электронное облако может иметь разную геометрическую форму. У атома водорода, обладающего одним электроном, орбиталь сферически симметрична и называется *1s-орбиталью* (1 — квантовое число, s — тип орбитали). В атоме гелия два электрона образуют общее двухэлектронное обла-

ко сферической формы. Такое же двухэлектронное облако содержится во внутренней орбитали в атомах всех следующих за гелием элементов — это так называемые орбитали первого типа — *s-орбитали*. В каждом атоме существует не более двух электронов, облака которых одинаковы.

Орбитали второго типа — *p-орбитали* являются вытянутыми. Область нахождения электрона — то по одну, то по другую сторону от ядра. Эти смежные облака образуют вместе нечто вроде гантели. Для удобства такую гантель изображают в виде двух шаров или восьмерки.

Орбитали третьего типа — *d-орбитали* имеют более сложную форму — они представляют собой как бы две скрещенные гантели, а *f-орбитали* образуют еще более сложные облака (орбитали четвертого типа):

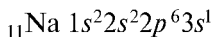


Таким образом, форма электронного облака не может быть произвольной, она определяется вторым орбитальным квантовым числом l , которое называют также *побочным*. Состояние электрона при различных значениях l называют *энергетическими подуровнями* электрона в атоме и обозначают буквами s, p, d, f .

Максимальное число электронов, размещающихся на каждом подуровне, равно:

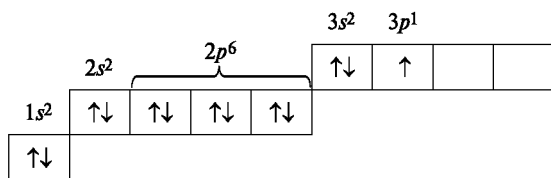
- s — 2 электрона (s^2);
- p — 6 электронов (p^6);
- d — 10 электронов (d^{10});
- f — 14 электронов (f^{14}).

Распределение электронов в атомах по энергетическим уровням и подуровням изображают в виде так называемых *электронных формул* (*электронных конфигураций*). Например, электронная формула (конфигурация) атома натрия, занимающего 11-е место в Периодической системе, имеет вид

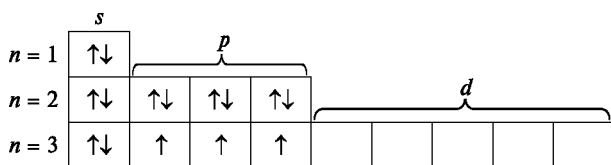


Структуру электронных оболочек атомов часто изображают графически при помощи *энергетических ячеек* (*электронных структур*). Понятие об энергетической ячейке соответствует понятию об энергетическом состоянии электрона, характеризуемом квантовыми числами n, l, m . Ячейка обозначается квадратиком, а электрон внутри ячейки — стрелкой. Каждая ячейка может вместить одну электронную пару, максимальное число ячеек для s -под-

уровня составляет 1, для $p - 3$, для $d - 5$, для $f - 7$. Например, структура электронной оболочки атома алюминия будет иметь следующий вид:



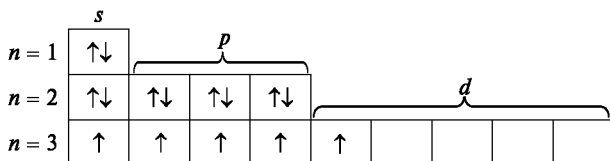
По энергетическим соображениям $1s$ -орбиталь заполняется раньше, чем $2s$ -орбиталь; последняя в свою очередь заполняется раньше, чем $2p$ -орбиталь. Порядок заполнения трех $2p$ -орбиталей определяется *правилом Хунда*, согласно которому ни одна из p -орбиталей данной оболочки не может быть занята двумя электронами до тех пор, пока все p -орбитали этой оболочки не будут содержать по одному электрону. Например, для атома фосфора, электронная формула которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, распределение по ячейкам будет иметь следующий вид:



Основное состояние атома фосфора

Находясь в одной ячейке, электроны связаны друг с другом в силу замыкания их магнитных полей, образованных при движении электрона по замкнутой орбитали; энергетическое состояние электрона, обусловленное его орбитальным магнитным моментом, характеризуется третьим квантовым числом — *магнитным* (m_l).

При сообщении энергии извне эту пару можно разъединить и нульвалентное состояние сделать валентным:



Пятивалентное возбужденное состояние атома фосфора

Каждый электрон обладает еще и внутренним движением. Эффект, вызванный внутренним движением электрона вокруг соб-

ственной оси, характеризуется четвертым квантовым числом — спиновым m_s . Это вращение электрона может происходить в двух противоположных направлениях: по часовой стрелке и против часовой стрелки.

Таким образом, каждый электрон в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. Изучив спектры многоэлектронных атомов, швейцарский физик В. Паули установил (1927), что в атоме не может быть двух электронов с четырьмя одинаковыми квантовыми числами; это правило известно под названием *принципа Паули*.

Принцип Паули лежит в основе схем заполнения электронных оболочек. По этому принципу, однако, невозможно определить последовательность заполнения оболочек и рассчитать уровни энергии для атомов тяжелых элементов.

Таким образом, атом состоит из ядра и электронов, ядро — из протонов и нейтронов. Число электронов e^- и протонов p^+ , а также заряд ядра определяются порядковым номером элемента (установлен Г. Мозли в 1913 г.), а число нейтронов n — по разности между атомной массой и порядковым номером; например для атома $^{31}_{15}\text{P}$ — $15p^+$, $15e^-$; $31 - 15 = 16$ нейтронов.

Элементы в Периодической системе Д. И. Менделеева расположены строго последовательно в порядке возрастания заряда ядер их атомов. Положительный заряд атомного ядра, а следовательно, и число электронов, движущихся вокруг ядра, возрастают от элемента к элементу на единицу. Эти количественные изменения обуславливают качественные изменения, повторение свойств в новом периоде происходит на более высоком уровне. Поэтому Периодический закон Д. И. Менделеева в настоящее время формулируется так:

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

Сравнение свойств элементов в группах и периодах и сопоставление их со строением атома позволяют продемонстрировать законы диалектики.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. Что общего и в чем различия в свойствах соединений иода и марганца?

Решение. Расположенный в одной группе с иодом марганец на последнем энергетическом уровне имеет два электрона, т.е. марганец — это металл (все элементы побочных подгрупп являются металлами). В нижней валентности (два) марганец образует с кислородом соединения MnO — основной оксид и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ — основание. Водородное соединение для металлов нехарактерно. Семивалентный марганец подобно

хлору образует кислотный оксид Mn_2O_7 и кислоту $HMnO_4$. Кислородные соединения марганца с валентностью IV будут обладать амфотерными свойствами.

Задание 2. Дайте общую характеристику элемента с порядковым номером 33. Укажите его основные химические свойства.

Решение. Элемент мышьяк (порядковый номер 33) находится в четвертом периоде, в главной подгруппе V группы; его относительная атомная масса — 75. Ядро атома состоит из 33 протонов и 42 нейтронов. Электроны (их 33) расположены вокруг ядра на четырех энергетических уровнях. Мышьяк — p -элемент, его электронная формула следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$. Наличие пяти электронов на внешнем квантовом слое (энергетическом уровне) атома мышьяка указывает на то, что мышьяк — неметалл. Однако он обладает слабо выраженными металлическими свойствами, поскольку в группе сверху вниз происходит ослабление неметаллических свойств. Высшая степень окисления мышьяка +5. Формула высшего оксида — As_2O_5 , а газообразного соединения с водородом — AsH_3 .

Вопросы и задания

1. Как изменяются свойства элементов с увеличением порядкового номера?

2. Назовите элемент X по следующим данным: а) элемент четвертого периода, высший оксид X_2O_7 , с водородом образует газообразное соединение HX ; б) элемент пятого периода, высший оксид XO_2 , с водородом газообразных соединений не образует.

3. Один из элементов III группы, предсказанных Д. И. Менделеевым, образует оксид, содержащий 25,5 % кислорода. Назовите этот элемент. (*Ответ:* галлий.)

4. Кем и когда были открыты электроны, протоны, нейтроны? Каковы их масса и заряд?

5. Охарактеризуйте сущность ядерных теорий строения атома. Укажите их недостатки. В чем сущность квантово-механической теории строения атома?

6. В каких группах и подгруппах Периодической системы находятся s - и p -элементы?

7. Чему равна энергетическая емкость: а) энергетических уровней K и N ; б) энергетических подуровней s и d ?

8. Какое состояние атома называют нормальным, какое — возбужденным?

9. Как теория строения атома объясняет усиление неметаллических свойств элементов в пределах периода с увеличением атомного номера?

10. Образует ли элемент X газообразное соединение с водородом, если формула высшего оксида X_2O_7 , а внешний квантовый слой содержит $4p^5$ -электроны? Напишите электронную формулу этого элемента.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Изучив главу, следует:

знать виды химической связи (ковалентная полярная и ковалентная неполярная, ионная, водородная, металлическая);

уметь определять характер химической связи в различных соединениях и степень окисления элемента; составлять структурные формулы молекулярных соединений.

3.1. Типы химической связи

С развитием учения о строении атома появились различные теории, объясняющие причины образования химических соединений.

Одна из них объясняет образование химической связи между атомами за счет *валентных электронов* — электронов, расположенных на высших орбиталях и поэтому связанных с ядром наиболее прочно. Поведение атомов в химических процессах зависит от того, насколько прочно их электроны удерживаются на своих орбиталях. При этом большое значение имеют следующие величины: *длина связи*, т.е. расстояние между связанными атомами, и *энергия* электрона в атоме (*энергия ионизации*) — энергия, которую необходимо затратить для отрыва электрона от атома.

Для многоэлектронных атомов существует несколько энергий ионизации, соответствующих отрыву первого, второго и последующих электронов до тех пор, пока у атома не останется восьмиэлектронная оболочка (октет) или двухэлектронная оболочка (дублет).

Вполне естественно, что атомы с небольшим (1—3) числом электронов на внешней орбите будут стремиться отдать их, обнажив предпоследнюю, устойчивую восьмиэлектронную оболочку. Атомы, на внешней орбите которых число электронов близко к восьми, например атомы элементов главных подгрупп V—VII групп Периодической системы, будут стремиться принять недостающие электроны. Эти атомы, присоединяя электроны, образуют устойчивые отрицательные ионы. Энергия отрыва электрона от такого иона определяет *сродство атома к электрону*.

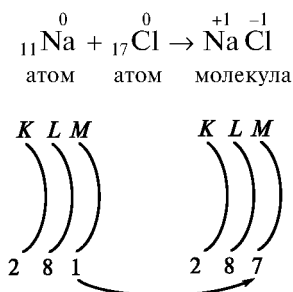
В молекуле атом, отдавший или принявший электроны, имеет устойчивую восьмиэлектронную или двухэлектронную оболочку.

Это может происходить несколькими способами, поэтому различают несколько типов химической связи. Рассмотрим некоторые из них.

Ионная связь

Известно, что элементы I и II групп Периодической системы непосредственно соединяются с элементами V—VIII групп. При этом металлы полностью теряют свои электроны.

В качестве примера рассмотрим образование молекулы хлорида натрия NaCl. Электрон на последнем слое (*M*-слое) атома натрия связан не очень прочно. В то же время атом хлора на *M*-слое имеет семь электронов, и до завершения внешнего слоя ему не хватает одного электрона. Действительно, если атом натрия и атом хлора близко подходят друг к другу, последний электрон натрия может перейти к атому хлора, в результате образуется молекула хлорида натрия, состоящая из положительного иона натрия и отрицательного иона хлора, испытывающих притяжение друг к другу за счет кулоновских сил:



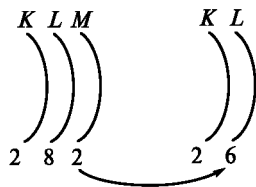
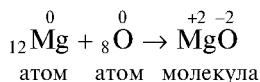
Превращение атома в положительно заряженный ион приводит к уменьшению его размеров. Размер отрицательно заряженного иона увеличивается по сравнению с размером атома, так как ослабляется связь электронов с ядром.

Химическую связь между ионами называют ионной.

Ионы — это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов.

Ионная связь образуется между атомами металлов и неметаллов, при этом электроны перемещаются из внешнего слоя металлов на внешний слой неметаллов.

Те атомы, которые легко теряют электроны и становятся положительными ионами, условно называют *электроположительными*, тогда как атомы, принимающие электроны, условно называют *электроотрицательными*; например:



Электроположительность атома магния равна +2; электроотрицательность атома кислорода равна -2.

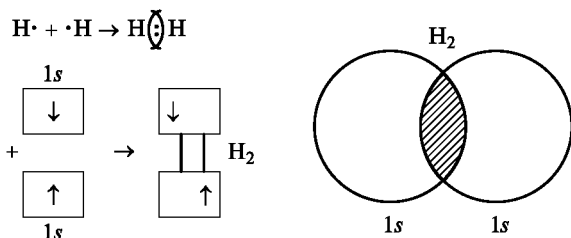
Ионных соединений сравнительно немного. Большинство органических, а также многие неорганические соединения не имеют в составе ионов.

Ковалентная связь

В 1916 г. американский ученый Г. Льюис разработал теорию ковалентной химической связи. Он, так же как и В. Коссель, исходил из положения, что атомы стремятся иметь восьмиэлектронный внешний слой — электронный октет или электронный дууплет (в случае атома водорода).

Механизм образования молекул из атомов неметаллов совершенно иной, чем в случае образования молекул из атомов металла и неметалла. Но принцип остается прежним — стремление атомов иметь электронный октет или электронный дууплет (в случае атома водорода).

Образование устойчивой электронной конфигурации происходит путем обобществления электронов с образованием пары, общей для обоих атомов. Так, при столкновении двух атомов водорода электроны, ранее принадлежащие двум разным атомам, обобществляются, образуя единое электронное облако:

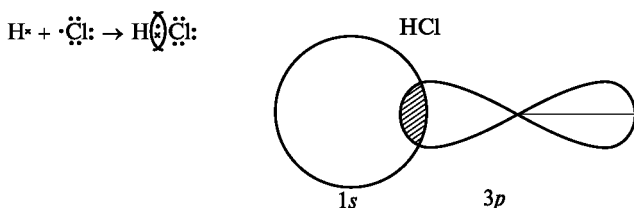


Двухэлектронная связь, принадлежащая одновременно двум ядрам, называется ковалентной.

Условно она обозначается черточками, например: F—F; O=O и т. п.

При образовании молекулы из одинаковых атомов плотность электронного облака оказывается симметрична относительно ядер обоих атомов. Такая ковалентная связь называется *неполярной*, или *гомеополярной*.

Если молекула образована разными атомами, то молекулярное электронное облако смещается в сторону атома, имеющего наибольшую электроотрицательность. Такая ковалентная связь называется *полярной*, или *гетерополярной*; например:



В молекуле хлороводорода общая электронная пара смещена к атому хлора. В результате на атоме хлора возникает некоторый избыточный отрицательный заряд, который называют *эффективным*, а на атоме водорода — заряд, равный по величине, но противоположный по знаку — эффективный положительный заряд.

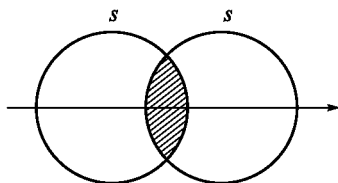
Вместо терминов «положительный» и «отрицательный» эффективный заряд иногда употребляют термины «положительная» и «отрицательная» ковалентность.

Так, в молекуле F₂O с ковалентной полярной связью электронная пара смещена к наиболее электроотрицательному атому фтора, поэтому ковалентность фтора будет равна -1, а ковалентность кислорода +2:

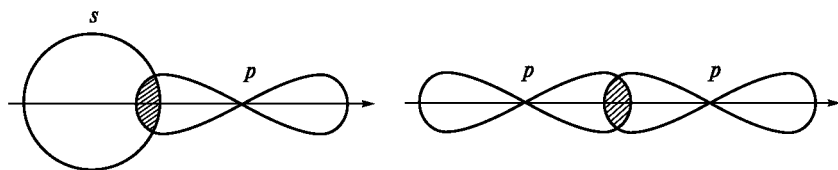


В зависимости от того, какие именно электроны (*s*, *p* или *d*) обобществляются, возможны различные типы ковалентной связи.

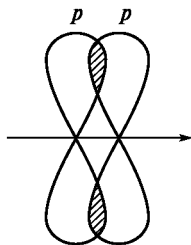
Два *s*-электрона могут образовывать только такую связь, при которой перекрывание электронных облаков происходит вдоль прямой, соединяющей центры взаимодействующих атомов; такую связь называют *сигма-связью* (*σ-связью*):



σ -Связь может возникнуть и при взаимодействии одного s -электрона и одного p -электрона, а также при сближении двух p -электронов:



Однако два p -электрона наряду с σ -связью могут образовывать еще один тип связи. Если оси p -орбиталей двух атомов расположены параллельно, происходит их боковое перекрывание над и под плоскостью σ -связи:



Такой типа перекрывания называют *пи-связью* (π -связью).

Такое двукратное перекрывание электронных облаков не следует рассматривать как двойную связь. Это связь одинарная, ибо она образована обобществлением одной пары p -электронов.

Перекрывание p -орбиталей при образовании π -связей происходит вне области максимальных плотностей электронных облаков, поэтому прочность π -связи меньше прочности σ -связи.

Два d -электрона могут образовывать наряду с σ - и π -связью еще один тип — *дельта-связь* (δ -связь). В этом случае перекрывание электронных облаков происходит четырехкратно.

Электрон в молекуле уже не характеризуется определенным орбитальным числом. В этом случае состояния электрона в молекуле рассматривают как некие гибридные состояния. Гибридизация увеличивает эффект перекрывания электронных облаков и, следовательно, делает связь более прочной, а значит, и более энергетически выгодной.

Металлическая связь

Элементы, атомы которых легко теряют электроны, образуют металлическую связь. Таким свойством обладают металлы.

При достаточном сближении атомов металла происходит их взаимодействие, при этом электроны утрачивают связь со своими атомами и становятся общими.

Таким образом, металлическая связь проявляется в твердом и жидком состоянии металла, тогда как в газообразном состоянии молекулы металла представляют собой отдельные атомы, практически не взаимодействующие друг с другом.

В металлах имеются положительно заряженные ионы, атомы и перемещающиеся между ними общие «полусвободные» электроны. Эти «полусвободные» электроны подвижны, непрочно связаны с атомом и становятся одновременно общими для всех атомов. Поэтому металлы характеризуются высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, сравнительно легко излучают электроны при нагревании и облучении их светом.

Химическая связь, основанная на обобществлении валентных электронов, принадлежащих всем атомам в кристалле, получила название *металлической*.

Металлическая связь довольно прочная, особенно у тяжелых металлов. Этим объясняются их высокие температуры плавления и температуры кипения.

Водородная связь

Если ионная, ковалентная, металлическая химические связи являются внутримолекулярными, то особый вид межмолекулярного взаимодействия представляет *водородная связь*.

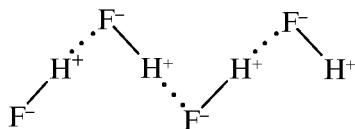
Название этого типа связи показывает, что в ее образовании принимают участие атомы водорода.

Водородную связь можно рассматривать как некоторую дополнительную связь, которую проявляет атом водорода, уже связанный в молекуле ковалентной связью с другим атомом.

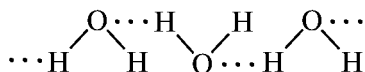
Атом водорода образует водородную связь лишь с атомами определенных элементов, к которым относятся атомы F, Cl, O, S, N. Эти атомы сильно притягивают к себе общую электронную пару, что вызывает появление у них эффективного отрицательного заряда и приводит к превращению атома водорода в протон, почти лишенный электрона.

В отличие от других положительных ионов положительный ион водорода не имеет электронов, поэтому не отталкивается электронными облаками указанных выше отрицательно заряженных атомов, а только притягивается. Так как размеры протона во много раз меньше размеров других ионов, это позволяет ему ближе подходить к другим частицам. Водородная связь является причиной ассоциации молекул некоторых водородных соединений. На-

пример, во фтороводороде существуют не только молекулы HF, но и ассоциированные агрегаты (HF)₂ и (HF)₃:



В обычной воде за счет водородной связи существуют ассоциированные молекулы состава (H₂O)_n, где n = 2 — 5; простые молекулы H₂O существуют в парообразном состоянии:

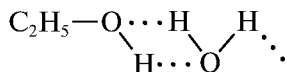


Существование ассоциатов молекулы воды и является причиной ее различных аномальных свойств.

Водородной связью называют химическую связь, образованную атомом водорода с атомом другого более электроотрицательного элемента.

Обозначают водородную связь точками (···).

Водородная связь может быть образована молекулами разной природы, например молекулами воды и спирта:



Водородная связь менее прочная, чем ковалентная.

Вопросы и задания

1. Между атомами каких элементов возникает ионная связь? Какую химическую связь называют ионной или электровалентной?
2. Изобразите электронными уравнениями процессы образования из атомов следующих соединений с ионной связью: ZnS, MgI₂, PbO₂.
3. Охарактеризуйте ковалентную связь. На какие виды она подразделяется? Между атомами каких элементов возникает ковалентная связь?
4. Дайте характеристику π- и σ-связи.
5. Составьте структурные формулы и покажите образование октета в следующих соединениях: NH₃, N₂, H₂CO₃.

3.2. Степень окисления

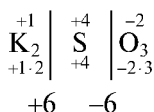
Для характеристики состояния атома в молекуле вместо понятий «электроположительность» и «электроотрицательность» атома, «ковалентность» введено понятие *степень окисления*.

При определении этого понятия условно принимают, что в соединении валентные электроны перешли к более электроотрицательному атому (как правило, к атому элемента, расположенного правее и выше в Периодической системе), поэтому соединения состоят только из положительно или отрицательно заряженных ионов.

Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный согласно предположению, что молекула состоит только из ионов.

Степени окисления обозначают арабскими цифрами со знаком «плюс» (+) или «минус» (-) перед цифрой. Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в молекуле всегда равна нулю.

Например, в молекуле K_2SO_3 степень окисления атома калия равна +1, серы +4, кислорода -2



Для определения степени окисления элементов в соединениях следует учитывать электроотрицательность* элементов, приведенную в табл. 3.1.

Так, в соединении PCl_3 степень окисления атома фосфора +3, атома хлора -1, поскольку электроотрицательность атома хлора равна 3,0, а атома фосфора 2,2; в соединении F_2O электроотрицательность атома фтора (4,0) больше, чем атома кислорода (3,5),

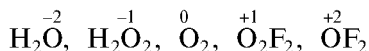
Таблица 3.1. Относительная электроотрицательность элементов

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

* Электроотрицательность — величина, характеризующая относительную способность атома в молекуле смещать к себе общую электронную пару.

поэтому степень окисления атома фтора будет равна -1 , а атома кислорода $+2$.

Во многих случаях степень окисления не равна валентности данного элемента. Например, в соединениях



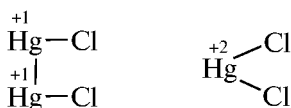
степень окисления кислорода различна.

Для определения валентности и степени окисления в таких случаях, как с кислородом, необходимо строить графические формулы. Например, для соединения FeS_2 исходя из графической формулы



получим: валентность серы и железа равна двум, а степень окисления серы -1 , железа $+2$.

В соединениях Hg_2Cl_2 и HgCl_2



валентность ртути равна двум, а степень окисления разная: $+1$ и $+2$.

Вопросы и задания

1. Что общего между степенью окисления и валентностью и в чем различие? Укажите валентность и степень окисления каждого атома в молекулах: Cl_2 , H_2O , N_2 , NH_3 , H_2S . Ответ обоснуйте, пользуясь теорией строения вещества.

2. Определите степень окисления атомов в соединениях и ионах: CrO_4^{2-} , HNO_3 , KClO_3 , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , K_3PO_4 , SiH_4 , NH_4^+ .

3. Определите степень окисления:

а) фосфора в H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, P_2O_5 ;

б) меди в Cu_2O , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$;

в) серы в K_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{HS})_2$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

Постройте графические формулы соединений.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Изучив главу, следует:

знать основные понятия и сущность окислительно-восстановительных реакций, правила составления окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса;

уметь классифицировать реакции с точки зрения степени окисления; определять и применять понятия: «степень окисления», «окислители и восстановители», «процессы окисления и восстановления»; составлять электронный баланс для окислительно-восстановительных реакций и применять его для расстановки коэффициентов в молекулярном уравнении.

4.1. Изменение свойств элементов в зависимости от строения их атомов

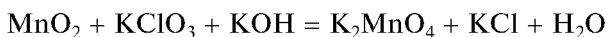
Изучив типы химических реакций, строение молекул, взаимосвязь основных классов химических соединений, можно сказать, что большинство реакций присоединения, разложения и замещения протекают с изменением степени окисления атомов реагирующих веществ, и только в реакциях обмена этого не происходит.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления элементов, называют окислительно-восстановительными.

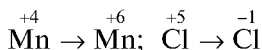
Существует несколько способов составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Метод электронного баланса

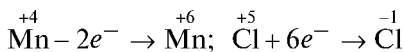
Рассмотрим *метод электронного баланса*, основанный на определении общего числа перемещающихся электронов, на примере реакции



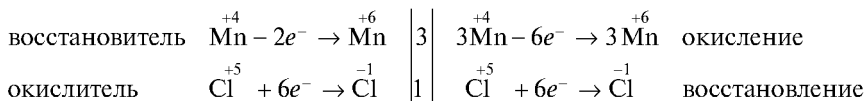
Определяем, атомы каких элементов изменили степень окисления:



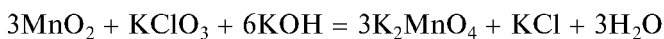
Находим число потерянных (-) и полученных (+) электронов:



Число потерянных электронов должно быть равно числу полученных электронов. Оба процесса изобразим в виде полуреакций

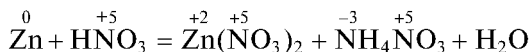


Основные коэффициенты при окислителе и восстановителе переносим в уравнение реакции

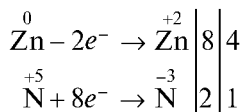


Процесс превращения $\overset{+4}{\text{Mn}}$ в $\overset{+6}{\text{Mn}}$ есть *процесс отдачи (потери) электронов*, т. е. *процесс окисления*; процесс превращения $\overset{+5}{\text{Cl}}$ в $\overset{-1}{\text{Cl}}$ есть *процесс получения электронов*, т. е. *процесс восстановления*. Вещество MnO_2 при этом является *восстановителем*, а KClO_3 — *окислителем*.

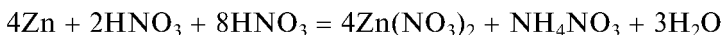
Иногда одно из веществ, участвующих в реакции, выполняет сразу две функции: окислителя (или восстановителя) и солеобразователя. Рассмотрим в качестве примера реакцию



Составим полуреакции для окислителя и восстановителя: $\overset{0}{\text{Zn}}$ теряет два электрона, а азот $\overset{+5}{\text{N}}$ приобретает восемь электронов:



Таким образом, на окисление четырех атомов цинка необходимо восемь молекул HNO_3 и две молекулы HNO_3 на солеобразование:



В итоге получим



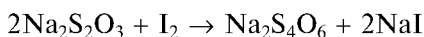
**Метод электронно-ионного баланса

При рассмотрении метода электронного баланса составления уравнений окислительно-восстановительных реакций зачастую взяты условные ионы без учета возможности диссоциации веществ.

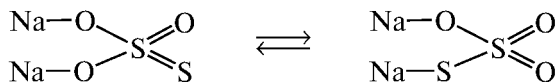
Так, азотная кислота HNO_3 диссоциирует на ионы H^+ и NO_3^- (в растворе частицы N^{+5} отсутствуют); перманганат калия KMnO_4 диссоциирует на ионы K^+ и MnO_4^- (частицы Mn^{+7} не существуют).

При использовании метода электронно-ионного баланса, во-первых, рассматривают ионы, реально существующие в растворе (если вещество неэлектролит, то его берут в молекулярной форме); во-вторых, нет необходимости определять валентность или степень окисления элементов, иногда это просто невозможно.

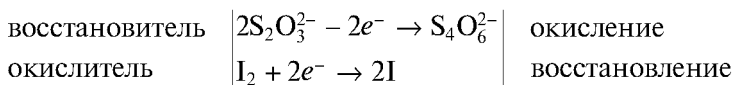
Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию тиосульфата натрия с иодом:



Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ может иметь следующее строение:



Определить степень окисления в данном случае трудно, поэтому исходим из ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, находящихся в растворе ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$):

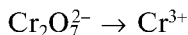


Вместо электронного уравнения составляют электронно-ионные уравнения для окислителя и восстановителя, при этом общее число электронов, перешедших окислителю, должно быть равно общему числу электронов, потерянных восстановителем.

Рассмотрим ряд реакций, протекающих в кислой, щелочной и нейтральной среде.

Реакция в кислой среде. В качестве окислителя возьмем дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а в качестве восстановителя — нитрит натрия NaNO_2 ; они диссоциируют с образованием дихромат-ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и нитрит-ионов NO_2^- .

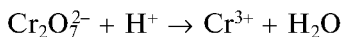
В кислой среде ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращается в ион Cr^{3+} :



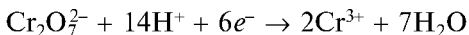
В правой части незаконченной схемы полуреакции для процесса восстановления не хватает атомов кислорода, источником которых может быть вода:



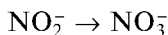
В левой части отсутствуют атомы водорода: учитывая, что реакция проходит в кислой среде, добавляем ионы водорода:



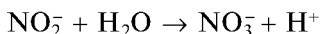
Расставим коэффициенты, определим число полученных электронов, тогда *уравнение полуреакции для окислителя* примет следующий вид:



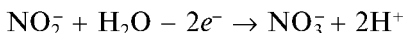
Теперь составим уравнение полуреакции для восстановителя — иона NO_2^- , который в кислой среде превращается в нитрат-ион NO_3^- :



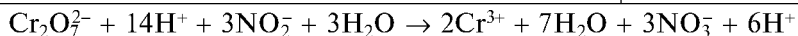
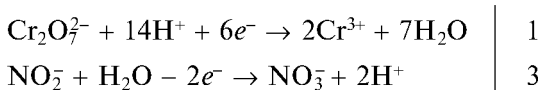
В левой части незаконченной схемы полуреакции недостает атома кислорода, для его компенсации добавим воду, а в правую часть — ионы водорода:



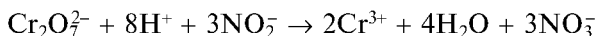
Расставим коэффициенты, определим число потерянных электронов, тогда *уравнение полуреакции для восстановителя* примет следующий вид:



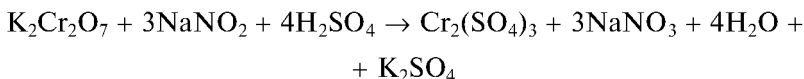
Уравняем число полученных и потерянных электронов и суммируем уравнения этих двух полуреакций:



Подобные члены в правой и левой частях уравнения сокращаем; в полной ионной форме уравнение окислительно-восстановительной реакции примет вид



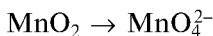
Используя в качестве среды серную кислоту, получаем следующее молекулярное уравнение реакции:



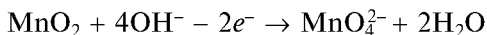
Реакция в щелочной среде. Если при написании уравнения реакции в кислой среде недостающие атомы кислорода компенсировали за счет молекул воды, то в щелочной среде эта компенса-

ция происходит за счет ионов OH^- . Пусть хлорат калия KClO_3 — окислитель, диоксид марганца MnO_2 — восстановитель.

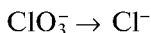
Восстановитель MnO_2 в щелочной среде превращается в манганат-ион MnO_4^{2-} :



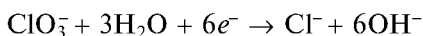
Так как среда щелочная, для компенсации атомов кислорода в левую часть уравнения (для восстановителя) вводим гидроксил-ионы, а в правую часть для компенсации атомов водорода — воду:



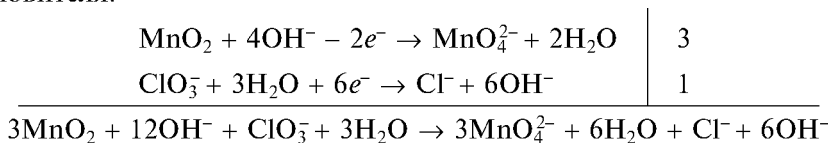
Окислитель хлорат-ион ClO_3^- в щелочной среде превращается в хлорид-ион Cl^- :



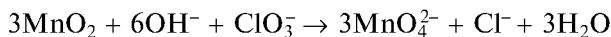
Для окислителя полуреакция будет иметь вид



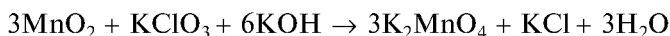
Уравняем число полученных и потерянных электронов и суммируем электронно-ионные уравнения для окислителя и восстановителя:



Сократив подобные члены в правой и левой частях суммарного уравнения, получаем

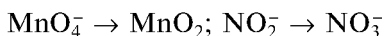


Если взять в качестве среды KOH или NaOH , то реакция в молекулярной форме примет следующий вид:

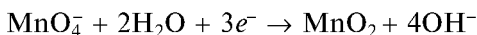


Реакция в нейтральной среде. Для реакций, протекающих в нейтральной среде (в случае кислородсодержащих веществ или ионов), в левую часть электронно-ионного уравнения как для окислителя, так и для восстановителя дописываем молекулы воды, а в правую часть (в зависимости от числа атомов кислорода) записываем ионы водорода или гидроксил-ионы. Если исходные вещества или ионы содержат больше атомов кислорода, чем продукты их восстановления, то в правую часть полуреакции подставляем гидроксил-ионы, а если наоборот, то к окисленным продуктам добавляем ионы водорода.

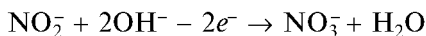
Возьмем в качестве окислителя ион MnO_4^- , который в нейтральной среде превращается в молекулу MnO_2 , а в качестве восстановителя — ион NO_2^- , который превращается в ион NO_3^- :



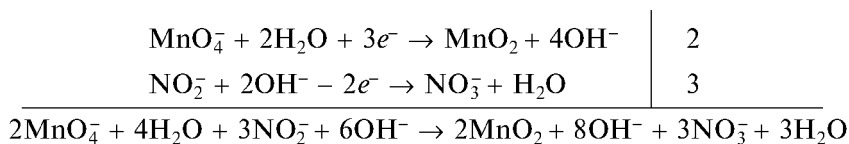
Так как в исходном ионе содержится больше атомов кислорода, в правую часть неполной схемы полуреакции подставляем ионы OH^- (а в левую, как сказано выше, — молекулы воды). Тогда полуреакция для окислителя примет следующий вид:



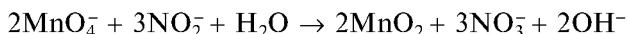
Для восстановителя в правую часть полуреакции добавляем молекулу воды:



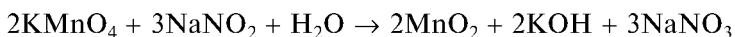
Суммируя эти две полуреакции, получим



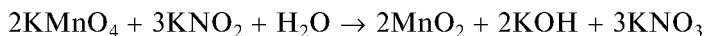
После сокращения подобных членов имеем



Запишем уравнение реакции в молекулярной форме



или



Вопросы и задания

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными? Чем отличаются окислительно-восстановительные реакции от других химических реакций?

2. Почему атомы металлов в соединениях проявляют только положительные степени окисления, а атомы неметаллов — как положительные, так и отрицательные?

3. Какие вещества называют окислителями, какие — восстановителями?

4. Как по относительной электроотрицательности можно судить о характере связи между атомами в молекуле?

5. Какова связь между энергией сродства к электрону и окислительной способностью химического элемента?

6. Для каких сложных веществ характерны только окислительные свойства? В каких случаях сложные вещества могут выступать в роли окислителей и восстановителей?

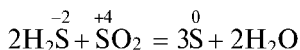
4.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Основные окислители и восстановители

Окислительно-восстановительные реакции разделяют на три группы: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования.

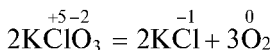
Реакции, в которых одно вещество служит окислителем, другое — восстановителем, называют *межмолекулярными*; например:



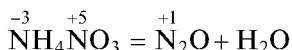
К межмолекулярным относятся также реакции между веществами, в которых взаимодействующие атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



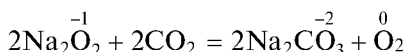
Реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов одной и той же молекулы, называют *внутримолекулярными*; например:



К внутримолекулярным можно отнести реакции, в которых участвуют соединения, образованные атомами одного и того же элемента в разных степенях окисления:



Реакции, в которых окислительные и восстановительные функции выполняют атомы одного элемента в одной и той же степени окисления, называют реакциями *диспропорционирования*; например:



Окислители

Мерой окислительной способности атома или иона, как уже говорилось, является сродство к электрону, т. е. способность принимать электроны.

Перечислим основные группы окислителей.

1. Все неметаллы. Самые сильные окислители — галогены. С уменьшением номера группы окислительные способности неметаллов ослабевают. Неметаллы IV группы Периодической системы — самые слабые окислители. В группах сверху вниз окислительные свойства неметаллов также ослабевают вследствие увеличения радиусов атомов.

2. Металлы в состоянии высшей степени окисления, например:
 $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$, $\overset{+6}{\text{K}_2\text{CrO}_4}$, $\overset{+5}{\text{V}_2\text{O}_5}$ и др.

3. Металлы в состоянии промежуточной степени окисления, например: $\overset{+1}{\text{Ag}}$, $\overset{+1}{\text{Hg}}$, $\overset{+2}{\text{Fe}}$, $\overset{+1}{\text{Cu}}$ и др.

4. Концентрированные азотная HNO_3 и серная H_2SO_4 кислоты.

Восстановители

Укажем основные группы восстановителей.

1. Металлы — простые вещества. Наиболее легко теряют электроны атомы тех элементов, которые на последнем слое имеют 1—3 электрона.

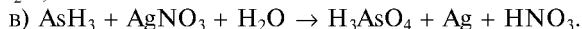
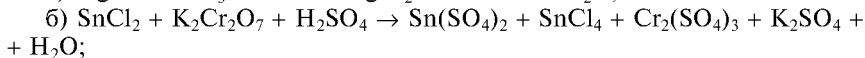
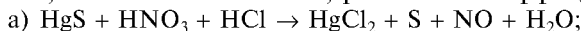
2. Металлы в состоянии промежуточной степени окисления, например: $\overset{+2}{\text{Fe}}$, $\overset{+2}{\text{Cr}}$, $\overset{+2}{\text{Mn}}$, $\overset{+2}{\text{Sn}}$, $\overset{+1}{\text{Cu}}$

3. Неметаллы в состоянии низшей степени окисления, например: $\overset{-1}{\text{Cl}}$, $\overset{-1}{\text{Br}}$, $\overset{-1}{\text{I}}$, $\overset{-2}{\text{S}}$.

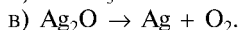
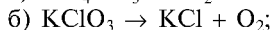
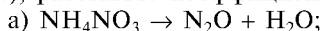
4. Слабые кислоты и их соли, например: сернистая кислота H_2SO_3 и сульфат калия K_2SO_3 ; азотистая кислота HNO_2 и нитрит калия KNO_2 .

Вопросы и задания

1. В следующих уравнениях реакций укажите окислитель и восстановитель, их степень окисления, расставьте коэффициенты:

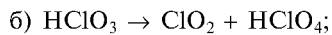


2. В следующих реакциях, в которых окислитель и восстановитель одно и то же вещество (*реакции внутримолекулярного окисления — восстановления*), расставьте коэффициенты:

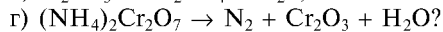
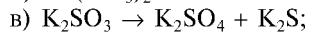
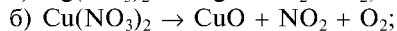
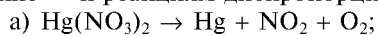


3. Для реакций диспропорционирования (самоокисления — самовосстановления) напишите электронные схемы и расставьте коэффициенты:





4. Какие из приведенных реакций относятся к внутримолекулярным, какие — к реакциям диспропорционирования:



Подберите коэффициенты для каждой реакции.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучив главу, следует:

знать определение и математическое выражение скорости химической реакции; факторы, определяющие скорость химической реакции; правило смещения химического равновесия;

уметь выводить уравнение закона действующих масс; проводить расчеты с использованием математического выражения закона действующих масс.

5.1. Скорость химических реакций

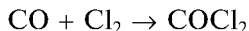
Химические реакции происходят во времени и поэтому характеризуются той или иной скоростью.

Чтобы судить о скорости химической реакции, нужно знать, как изменяется концентрация в определенные промежутки времени. Концентрацию в данном случае выражают количеством вещества (моль), содержащегося в 1 л раствора.

Если в течение промежутка времени t концентрация C одного из реагирующих веществ уменьшилась от C_1 до C_2 , то средняя скорость v реакции за этот промежуток времени равна

$$v = \frac{C_1 - C_2}{t} \quad [\text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с})].$$

Например, реакция между оксидом углерода(II) и хлором протекает с образованием фосгена по уравнению



В одном из опытов была определена начальная концентрация хлора, которая оказалась равной 0,0187 моль/л, а спустя 2 мин, т. е. через 120 с, концентрация хлора оказалась равной 0,0133 моль/л. Следовательно, средняя скорость рассматриваемой реакции будет равна

$$v = \frac{C_1 - C_2}{t}; \quad v = \frac{0,0187 - 0,0133}{120} = 4,5 \cdot 10^{-5} \quad \text{моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Для определения скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех реагирующих веществ, достаточно проследить за изменением концентрации одного из

них, так как все вещества расходуются и образуются в эквивалентных количествах. Так, в указанном примере расход 0,0054 моля хлора (0,0187 — 0,0133) соответствует убыли такого же количества оксида углерода(II). Это видно из уравнения реакции, так как при образовании фосгена на одну молекулу хлора требуется одна молекула оксида углерода(II).

Скорость химических реакций зависит от концентрации участвующих в них веществ, температуры, катализатора, природы реагирующих веществ, площади поверхности соприкосновения веществ. Давление влияет на скорость химических реакций не непосредственно, а через увеличение концентрации реагирующих веществ, находящихся в газообразном состоянии.

Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице объема, тем чаще они сталкиваются, превращаясь в продукты реакции, и, следовательно, тем быстрее протекает реакция. С течением времени скорость химической реакции уменьшается, это вызвано тем, что в растворе становится все меньше и меньше реагирующих молекул; столкновения будут происходить реже, меньше образуется новых веществ.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ можно выразить математическим уравнением согласно *закону действующих масс*:

При постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.

Этот закон был открыт К.Гульдбергом и П.Вааге в 1867 г.

Для реакции $A + B = C$ скорость можно рассчитать по уравнению

$$v = k[A][B],$$

где k — коэффициент пропорциональности, или константа скорости — величина постоянная для данной реакции; она не зависит от времени и концентрации, а зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Если во взаимодействие вступает несколько частиц какого-либо вещества, то его концентрация должна быть возведена в степень с показателем, численно равным коэффициенту при формуле вещества в химическом уравнении.

Математическое выражение закона действующих масс с учетом стехиометрических коэффициентов имеет вид

$$v = k[A]^m[B]^n,$$

где m, n — стехиометрические коэффициенты уравнения реакции.

Пример 1. Как изменится скорость реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, если концентрацию водорода увеличить в 3 раза?

Решение. После увеличения концентрации водорода в 3 раза

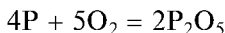
$$v_2 = k(3[\text{H}_2])^3[\text{N}_2] = 27k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2].$$

Следовательно, скорость реакции изменится следующим образом:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{27k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]}{k[\text{H}_2]^3[\text{N}_2]} = 27,$$

т.е. увеличится в 27 раз.

Рассмотренные выражения закона действующих масс относятся к гомогенным системам, когда все компоненты находятся в одинаковом физическом состоянии — в газообразном или растворенном. Если наряду с ними в реакции участвуют твердые вещества, то скорость реакции изменяется только в зависимости от концентрации газов или растворенных веществ. Например, скорость реакции горения фосфора в кислороде



пропорциональна только концентрации кислорода:

$$v = k[\text{O}_2]^5.$$

Скорость реакции зависит от площади поверхности соприкосновения веществ. Так, чем меньше размер кусочков мела CaCO_3 , взаимодействующего с соляной кислотой, тем быстрее начнет выделяться оксид углерода(IV):



Зависимость скорости реакции от температуры. Известно, что течение многих химических процессов значительно ускоряется при повышении температуры, рост которой повышает скорость движения молекул, увеличивая тем самым число столкновений между ними.

Однако не каждое столкновение между молекулами приводит к химическому взаимодействию. Чтобы реакция осуществлялась, сталкивающиеся молекулы должны обладать определенным избытком энергии (по сравнению со средней энергией всех молекул, характерной для данной температуры). Такие молекулы называют активными. Повышение температуры увеличивает число активных молекул, а следовательно, увеличивает скорость реакции.

Как правило, в большинстве случаев с повышением температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2—4 раза (*правило Вант-Гоффа*). Число, характеризующее ускорение реакции при нагревании на 10 градусов, называют *температурным коэффициентом скорости*.

Математически правило Вант-Гоффа выразится так:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_{t_2} — скорость реакции после повышения температуры до t_2 ; v_{t_1} — начальная скорость реакции при температуре t_1 ; γ — температурный коэффициент реакции, т.е. число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры реагирующих веществ на 10 градусов.

Пример 2. Как изменится скорость реакции при повышении температуры от 20 до 50 °С, если температурный коэффициент реакции равен 3?

Решение. Воспользуемся правилом Вант-Гоффа: $v_{50} = v_{20} \cdot 3^{\frac{50-20}{10}} = v_{20} \cdot 3^3 = 27v_{20}$, т.е. скорость реакции возрастает в 27 раз.

Зависимость скорости реакции от катализатора. В 1812 г. русский химик К. С. Кирхгоф обнаружил, что при нагревании крахмала с разбавленной серной кислотой крахмал обращается в сахар, в то время как серная кислота по завершении реакции остается неизрасходованной. Существует много таких веществ, которые изменяют скорость химической реакции, а сами по окончании реакции химически не меняются. Такие реакции получили название *каталитических*, а вещества, которые изменяют их скорость, были названы *катализаторами*.

Изменение скорости реакции под действием катализатора называют катализом.

Различают катализ гомогенный (однородный) и гетерогенный.

К *гомогенному катализу* относят такие процессы, в которых катализатор находится в том же агрегатном состоянии, что и реагирующие вещества. Действие гомогенного катализатора заключается в образовании более или менее прочных промежуточных соединений, из которых он затем полностью регенерирует.

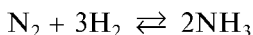
К *гетерогенному катализу* относятся такие процессы, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях, а реакция протекает на поверхности катализатора. Механизм гетерогенного катализа сложнее, чем гомогенного. Значительную роль в этих процессах играет явление *адсорбции*, т.е. поглощения газообразных и жидких веществ на поверхности твердого вещества.

В результате адсорбции увеличивается концентрация реагирующих веществ, повышается их химическая активность, что приводит к увеличению скорости реакции.

5.2. Химическое равновесие

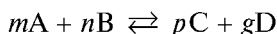
Многие химические реакции сопровождаются образованием таких продуктов, которые не могут быть превращены обратно в исходные вещества. Так, при горении магния в кислороде или на воздухе получается оксид магния, который даже при высоких температурах не может быть превращен в продукты, из которых он образовался, т. е. в магний и кислород.

Однако если реакция протекает в замкнутом пространстве и полученные вещества при тех же условиях могут реагировать между собой с образованием исходных, то такая реакция называется *обратимой*. В обратимых реакциях знак равенства заменен стрелками, направленными в противоположные стороны, например:



Процесс, протекающий в направлении (указанном стрелкой) слева направо, называют *прямой реакцией*, противоположный процесс — *обратной реакцией*.

Чтобы проанализировать течение обратимой реакции, предположим, что в закрытом сосуде протекает реакция, изображаемая следующим общим уравнением:



Согласно закону действующих масс скорости прямой $v_{\text{пр}}$ и обратной $v_{\text{обр}}$ реакций соответственно равны

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[\text{A}]^m[\text{B}]^n,$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[\text{C}]^p[\text{D}]^g,$$

где $k_{\text{пр}}$, $k_{\text{обр}}$ — константы скорости прямой и обратной реакции соответственно.

В момент смешивания веществ А и В скорость прямой реакции будет максимальной. Затем из-за непрерывного уменьшения концентраций веществ А и В (так как они постепенно расходуются на образование веществ С и D) скорость прямой реакции будет уменьшаться.

Образовавшиеся вещества С и D начнут реагировать друг с другом и превращаться в вещества А и В. Скорость обратного процесса, равная нулю в начальный момент, будет непрерывно возрастать по мере увеличения концентраций веществ С и D, и может наступить момент, когда скорости прямой и обратной реакций станут равными:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}.$$

Такое состояние системы называют *химическим равновесием*.

При состоянии химического равновесия в единицу времени расходуется столько же молей веществ А и В, сколько их вновь

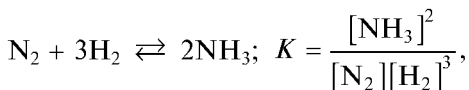
образуется из веществ С и D, т.е. с момента наступления химического равновесия концентрации всех четырех веществ остаются без изменения, несмотря на то что прямая и обратная реакции продолжают протекать. Тогда при установившемся равновесии $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ имеем

$$k_{\text{пр}}[A]^m[B]^n = k_{\text{обр}}[C]^p[D]^g,$$

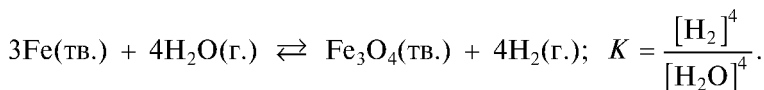
откуда

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{[C]^p[D]^g}{[A]^m[B]^n} = K,$$

где величина K равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций $k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}}$; она представляет собой характерную для каждой обратимой реакции величину, получившую название *константы химического равновесия*; например, для реакции



для реакции



Состояние химического равновесия сохраняется только до тех пор, пока остаются неизменными условия равновесия, т.е. концентрации реагирующих веществ и температура, а для реакций с участием газов — давление. Всякое изменение указанных условий приводит к нарушению равновесия. В системе нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций и начинает преобладать одна из них. Так продолжается до тех пор, пока снова не наступит равенство скоростей прямой и обратной реакций и опять не установится состояние равновесия, отвечающее новым условиям. Переход системы из одного состояния равновесия в другое называют *смещением химического равновесия*.

Правило смещения химического равновесия под влиянием изменения внешних условий было сформулировано А.Ле Шателье (*принцип Ле Шателье*):

Если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие, то в системе возникают процессы, протекающие в направлении, препятствующем этому воздействию.

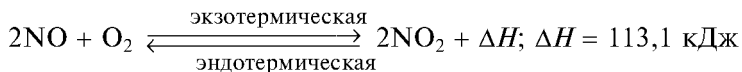
Таким образом, если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, напри-

мер концентрацию, температуру или давление, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая противодействует произведенному изменению.

Увеличение концентрации одного из участвующих в реакции веществ вызывает в системе процесс, ведущий к уменьшению концентрации этого вещества. Так, если в равновесную систему $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ввести дополнительное количество водорода, то такое воздействие приведет к ускорению реакции взаимодействия водорода с азотом. В результате концентрации водорода и азота будут уменьшаться, а концентрация аммиака увеличиваться. Увеличение концентрации аммиака в свою очередь приведет к ускорению реакции его разложения. В конце концов устанавливается новое состояние равновесия, в котором концентрация аммиака больше, чем до введения дополнительного количества водорода. Таким образом, происходит сдвиг равновесия в сторону прямой реакции, т.е. увеличение выхода аммиака. При уменьшении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в сторону обратной реакции, т.е. в сторону разложения аммиака.

Все химические реакции протекают либо с выделением теплоты (*экзотермический процесс*), либо с поглощением (*эндотермический процесс*).

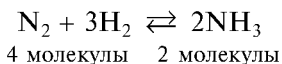
Если прямая реакция экзотермическая, то обратная будет эндотермической, например:



Нагревание системы, находящейся в состоянии химического равновесия, вызывает в ней процесс, поглощающий теплоту, т.е. эндотермическую реакцию, а охлаждение системы вызывает в ней процесс, выделяющий теплоту, т.е. экзотермическую реакцию.

Следовательно, при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, а при понижении — в сторону экзотермической реакции.

Важным фактором, влияющим на состояние равновесия системы, содержащей газообразные вещества, является давление. В частности, давление имеет огромное значение при осуществлении синтеза аммиака в промышленности, происходящего по реакции:



Процесс происходит с изменением числа молекул. Если бы весь азот и водород израсходовались на образование аммиака, то система заняла бы два объема, а если бы весь аммиак разложился на азот и водород, то система заняла бы четыре объема. На

самом деле число объемов должно быть промежуточным, зависящим от положения равновесия. Изменение давления в системе приводит к изменению числа молей. При увеличении давления в приведенном примере равновесие сместится в сторону образования аммиака; уменьшение давления способствует разложению аммиака.

В тех случаях, когда число молекул газообразных веществ при химической реакции не изменяется, варьирование давления не вызывает смещения химического равновесия.

Большое значение при промышленном использовании обратимых химических реакций имеют катализаторы. Однако катализаторы никогда не смещают химического равновесия. Они уменьшают время, необходимое для его достижения. Во сколько раз раз катализаторы ускоряют прямую реакцию, во столько же раз они ускоряют и обратную.

**5.3. Энергетика химических реакций

Энтальпия. Прирост или потерю теплоты можно рассматривать как изменение «теплосодержания» веществ, принимающих участие в процессе. Изменение «теплосодержания» при постоянном давлении называют изменением *энтальпии* и обозначают ΔH .

Единица измерения энтальпии — джоуль (Дж).

Энтальпию реакции образования сложного вещества из простых веществ, отнесенную к 1 молю продукта реакции, называют *энтальпией образования вещества* и обозначают $\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$.

Пример 3. Рассчитайте энтальпию реакции ΔH_p :



если известны энтальпии образования

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{CH}_4) = -75 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{O}_2) = 0;$$

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{CO}_2) = -393 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Приведенные данные представим следующим образом:



n , моль	1	2	1	2
$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$, кДж/моль	-75	0	-393	-286

Расчет энтальпии реакции проведем по уравнению

$$\begin{aligned} \Delta H_p^{\circ} &= [n(\text{CO}_2)\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O})\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] - \\ &- [n(\text{CH}_4)\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{CH}_4) + n(\text{O}_2)\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}(\text{O}_2)] = [1 \cdot (-393) + 2 \cdot (-286)] - \\ &- [1 \cdot (-75) + 2 \cdot 0] = -890 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

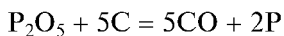
Раздел химии, который посвящен количественному определению тепловых эффектов химических реакций, называют *термохимией*.

Основной закон термохимии был открыт в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом (*закон Гесса*):

Сумма энтальпий двух и более промежуточных реакций (стадий) при переходе от исходного состояния к конечному равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного к конечному состоянию.

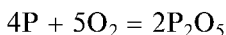
Энтропия. Как установлено выше, мерой изменения энергии системы является энтальпия. Статистическая вероятность данного состояния системы характеризуют *энтропией*, которую обозначают буквой S . Чем больше значение S , тем более неупорядоченным является состояние системы.

Энтропия является количественной мерой беспорядка. Например, получение более чистого фосфора восстановлением оксида фосфора(V) углем при высокой температуре:



приводит к тому, что из шести молекул образуется семь, т.е. энтропия повысилась, значение ΔS этой реакции положительное.

Образование оксида фосфора(V) при горении фосфора в кислороде:



происходит с понижением энтропии ($\Delta S < 0$), так как из девяти молекул образуется лишь две.

Энергия Гиббса. Обе величины ΔH и ΔS влияют на направление и глубину химического процесса и связаны соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG — *энергия Гиббса (свободная энергия)* — мера движущей силы химической реакции, Дж; ΔH — энтальпия, Дж; ΔS — энтропия, Дж/К; T — абсолютная температура, К.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ составили $[\text{SO}_2] = 0,04$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу равновесия реакции и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

Решение. Из уравнения реакции видно, что для образования 0,02 моль/л SO_3 расходуется по 0,02 моль/л SO_2 и 0,01 моль/л O_2 . Следовательно, исходная концентрация SO_2 равна 0,02 моль/л + 0,04 моль/л =

= 0,06 моль/л; исходная концентрация O_2 равна 0,01 моль/л + 0,06 моль/л = 0,07 моль/л.

Константа равновесия реакции составит

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{0,02^2}{0,04^2 \cdot 0,06} = 4,2.$$

Задание 2. Обратимая реакция протекает по уравнению $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$. В сторону какой реакции (прямой или обратной) сместится химическое равновесие, если давление увеличить в 2 раза?

Решение. Пусть равновесные концентрации до увеличения давления составляли: $[NO] = a$ моль/л, $[O_2] = b$ моль/л, $[NO_2] = c$ моль/л. Скорость прямой реакции v_1 , скорость обратной реакции v_2 . Тогда $v_1 = k_1 a^2 b$; $v_2 = k_2 c^2$.

При увеличении давления в 2 раза $[NO] = 2a$ моль/л, $[O_2] = 2b$ моль/л, $[NO_2] = 2c$ моль/л; скорости прямой и обратной реакций при новых условиях равны:

$$v'_1 = k_1 (2a)^2 2b = 8k_1 a^2 b,$$

$$v'_2 = k_2 (2c)^2 = 4k_2 c^2,$$

отсюда

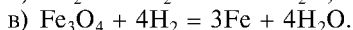
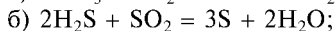
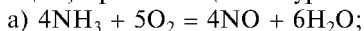
$$\frac{v'_1}{v_1} = \frac{8k_1 a^2 b}{k_1 a^2 b} = 8,$$

$$\frac{v'_2}{v_2} = \frac{4k_2 c^2}{k_2 c^2} = 4.$$

Следовательно, при увеличении давления в равновесной системе в 2 раза скорость прямой реакции возрастает в 8 раз, а скорость обратной реакции — в 4 раза, т.е. равновесие сместится вправо — в сторону образования NO_2 .

Вопросы и задания

1. Как определяют скорость химической реакции?
2. Какие факторы влияют на скорость химических реакций?
3. Как зависит скорость химической реакции от концентраций реагирующих веществ? Напишите математические выражения для скоростей реакций, протекающих по уравнениям:



4. Приведите примеры каталитических реакций. Можно ли с помощью катализаторов сместить химическое равновесие? Какова их роль при обратимых реакциях?

5. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при увеличении температуры на 60 градусов скорость реакции возросла в 10 раз?

6. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если концентрации исходных веществ увеличить в 4 раза?

7. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 40 до 70 °С, если температурный коэффициент реакции равен трем?

8. Как влияет площадь поверхности твердых веществ на скорость их взаимодействия? Приведите примеры использования этой зависимости в химической промышленности.

9. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$. Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, вещества В — 0,5 моль/л. Константа скорости данной реакции 0,4. Вычислите начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л.

10. Определите исходные концентрации газов NO и O_2 и константу равновесия обратимой реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}_2] = 0,12$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,48$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,24$ моль/л.

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ. ЭЛЕКТРОЛИЗ СОЛЕЙ

Изучив главу, следует:

знать теорию электролитической диссоциации Аррениуса;

иметь представление о современной теории кислот и оснований, о гидролизе солей и электролизе расплавов и растворов солей;

уметь записывать уравнения реакций ионного обмена; определять кислотность растворов кислотными индикаторами; составлять полные и сокращенные ионные уравнения гидролиза солей; предсказывать реакцию среды в растворах солей; рассчитывать концентрацию растворов.

6.1. Растворы. Концентрация растворов

Как известно, многие вещества, например соль, сахар, растворяются в воде. Есть такие вещества, которые в воде не растворяются, но хорошо растворяются в спирте. Например, различные лаки в воде не растворяются, но очень легко растворяются в спирте. Сера в воде и спирте не растворяется, но хорошо растворяется в сероуглероде. В результате растворения получаются растворы.

***Растворы* — это однородные системы, состоящие из двух и более самостоятельных веществ и продуктов их взаимодействия.**

Вещество, взятое в избытке и служащее средой, в которой идет растворение, называют *растворителем*. Вещество, которое растворяется, называют *растворенным веществом*.

Процесс растворения вещества сопровождается поглощением или выделением теплоты, что характерно для химического взаимодействия. Д. И. Менделеев, изучая состояние веществ в растворах, развил представление о химическом характере процесса растворения, противопоставляя это учение физической теории растворения, согласно которой растворы — чисто механические смеси частиц растворителя и растворенного вещества. Он пришел к выводу, что в растворе образуются соединения, состоящие из растворенного вещества и растворителя. Такие соединения получили название *сольватов*. Если растворителем является вода, то соединения, образующиеся в растворе, называют *гидратами*.

Развитая Д. И. Менделеевым химическая, или гидратная, теория растворения лежит в основе всего современного учения о растворах.

В зависимости от агрегатного состояния растворителя различают жидкие, твердые и газообразные растворы. Примером первых могут быть растворы солей и гидроксидов в воде, вторых — металлические сплавы и различные минералы, третьих — смеси газов, воздуха.

Наибольшее значение имеют жидкие растворы. Чтобы приготовить водный раствор твердого вещества, достаточно оставить это вещество в соприкосновении с водой в течение некоторого времени. Самопроизвольное распределение молекул растворяемого вещества по всему объему растворителя называют *диффузией*. Но этот процесс совершается медленно. Для ускорения растворения растворяемое вещество измельчают или процесс проводят при перемешивании. Растворение зависит, кроме того, от температуры.

Твердые вещества и газы растворяются в определенном объеме воды при неизменных условиях только до установленного предела. Так, в 100 мл воды при температуре 18 °С можно растворить 201,1 г сахара, 36,06 г хлорида натрия, 0,00016 г хлорида серебра. В 1 объеме воды при температуре 20 °С растворяется 700 объемов аммиака, 40 объемов сернистого газа, 2,5 объема сероводорода.

Растворимость называют способность одного вещества растворяться в другом. Количественно растворимость твердых веществ и жидкостей характеризуют коэффициентом растворимости.

Коэффициент растворимости равен массе безводного вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора. Например, если коэффициент растворимости сульфата меди(II) CuSO_4 при температуре 60 °С составляет 40, то насыщенный раствор при указанной температуре содержит $40 \cdot 100 : (100 + 40) = 28,6\%$ соли, а при 80 °С (коэффициент растворимости равен 55) содержит $55 \cdot 100 : (100 + 55) = 35,5\%$ соли.

Растворимость газов определяется объемом газа, растворяющегося при постоянной температуре в одном объеме растворителя с образованием насыщенного раствора. Например, при обычных условиях 1 объем воды растворяет 0,02 объема водорода или 400 объемов хлороводорода.

Коэффициент растворимости большинства твердых веществ при повышении температуры возрастает.

Есть вещества, растворимость которых с увеличением температуры уменьшается, например гидроксид кальция.

В воде растворяются не только твердые вещества, но и многие жидкости. Одни из них, например спирт, глицерин, серная кислота, смешиваются с водой в любых соотношениях, другие, например эфир, взаимно растворяются только до известного преде-

ла. С увеличением температуры растворимость жидкого вещества, как правило, повышается.

Растворимость газов в воде весьма различна. Растворимость азота, водорода, кислорода очень мала. Так, в 1 л воды при температуре 0°C и давлении 0,1 МПа растворимость H_2 — 20 мл, O_2 — 40 мл, N_2 — 21 мл; растворимость же аммиака и хлороводорода, наоборот, велика. Растворимость газов в воде зависит от природы газа, температуры и давления. При неизменной температуре растворимость газов увеличивается с повышением давления; при неизменном давлении с увеличением температуры растворимость газов уменьшается.

****Дисперсные системы**

Растворы делятся на истинные и дисперсные. В *истинном* растворе частицы растворенного вещества невидимы даже с помощью микроскопа. В качестве растворенных веществ в истинных растворах могут выступать неэлектролиты в виде молекул или электролиты в виде ионов.

Если растворенное вещество с большими по размеру молекулами образует отдельную фазу (*дисперсную фазу*), то такой раствор относят к *дисперсным*. Вещество, в котором распределена дисперсная фаза, называют *дисперсионной средой*. Например, дисперсной фазой тумана являются мельчайшие капельки воды, а дисперсионной средой — воздух.

По размеру частиц дисперсной фазы все дисперсные системы можно разделить на грубодисперсные и коллоидные системы.

В *грубодисперсных* системах размер частиц дисперсной фазы изменяется в пределах 10^{-5} — 10^{-3} см, а вещество дисперсионной среды состоит из молекул размером 10^{-8} см.

Грубодисперсными системами являются суспензии, эмульсии и пены.

Суспензии — гетерогенные системы, в которых частицы твердой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде (взвесь крахмала в холодной воде).

Эмульсии образуются двумя несмешивающимися жидкостями (эмульсия бензола в воде).

Пены состоят из ячеек, заполненных газом и отделенных друг от друга пленками очень малой толщины. К жидким пенам относятся, например, мыльная пена, к твердым — пемза.

Характерным признаком всех грубодисперсных систем является то, что частицы дисперсной фазы в них видны даже невооруженным глазом. Они могут задерживаться бумажным фильтром.

В *коллоидных растворах (системах)* размер частиц дисперсной фазы составляет 10^{-5} — 10^{-2} см, размер частиц дисперсионной среды — 10^{-5} см.

Из органических веществ в природе коллоидные растворы образуют белки, растительные и животные клеи, из неорганических — гидратированные формы силиката натрия, оксида кремния(IV).

При одностороннем освещении *коллоидно-дисперсных* растворов (систем) они кажутся мутными вследствие рассеяния частицами света. Коллоидные системы могут находиться как в состоянии золя, так и в состоянии геля. В *золе* частицы движутся более или менее свободно. В *геле* частицы связаны друг с другом и перемещение отдельных частиц затруднено, что придает гелям пластичность и эластичность. Для зольей характерна неустойчивость — стремление частиц к слипанию с образованием крупных агрегатов. Такой процесс называют *коагуляцией*, обычно он заканчивается переходом жидкого коллоидного раствора в гель или выпадением в осадок дисперсной фазы.

Дисперсные системы имеют большое значение как в быту, так и в производстве. Например, в приготовлении пищи широко используют сложные коллоидные системы (молоко, масло, сметану). Коллоидные процессы лежат в основе производства маргарина, кондитерских изделий, вина и др. Производство пластических масс, бумаги, красителей, строительных материалов — все это коллоидные процессы.

Понятие о концентрации раствора

Можно приготовить растворы с различным содержанием растворенного вещества. Поэтому для каждого раствора необходимо указать его концентрацию.

***Концентрацией раствора* называют массовое содержание растворенного вещества в определенном массовом количестве или определенном объеме раствора.**

Для качественной характеристики концентрации растворов применяют термины *концентрированный* и *разбавленный*.

Концентрированный раствор содержит много растворенного вещества, разбавленный раствор — мало растворенного вещества. Границы между ними условны. Так, если в 100 г раствора серной кислоты содержится 96 г серной кислоты, то такой раствор концентрированный, 80 г кислоты — тоже концентрированный, а если 5 или 15 г кислоты, то разбавленный.

В химии пользуются несколькими способами выражения концентрации раствора: массовой долей растворенного вещества, молярной концентрацией, нормальной концентрацией (молярной концентрацией эквивалентов) и др.

Массовая доля растворенного вещества

Массовая доля растворенного вещества ω — это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega = \frac{m}{m_1},$$

где m — масса растворенного вещества; m_1 — общая масса раствора.

Массовую долю растворенного вещества обычно выражают в долях единицы (или в процентах):

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \text{ \%}.$$

Так, 20%-м раствором хлорида калия называют раствор, в котором на каждые 100 единиц массы раствора приходится 20 единиц массы KCl (массовая доля равна 0,2).

Пример 1. Определите массовую долю (%) хлорида калия KCl в растворе, если 50 г KCl растворено в воде массой 200 г.

Решение. Общая масса раствора KCl равна $m_1 = 200 + 50 = 250$ г. Подставляя известные значения в формулу, получаем

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \text{ \%}; \quad \omega = \frac{50 \text{ г}}{250 \text{ г}} 100 \text{ \%} = 20 \text{ \%}.$$

Молярная концентрация растворенного вещества

Молярная концентрация растворенного вещества C — это отношение количества вещества ν (моль), содержащегося в растворе, к объему этого раствора V (л):

$$C = \frac{\nu}{V} = \frac{m}{MV},$$

где m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Для обозначения молярной концентрации принято использовать символ M . Если 1 л раствора содержит 1 моль растворенного вещества, то раствор называют одномолярным и обозначают 1 M , если 3 моля — трехмолярным (3 M) и т.д.

Так, одномолярный раствор H_3PO_4 — это такой раствор, в 1 л которого содержится 1 моль, т.е. 98 г, H_3PO_4 .

Пример 2. Рассчитайте, сколько граммов гидроксида калия содержит в 0,2 M растворе KOH объемом 500 мл.

Решение. По формуле, приведенной выше, получим

$$C(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})V},$$

отсюда

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH})M(\text{KOH})V,$$

$$m(\text{KOH}) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль} \cdot 0,5 \text{ л} = 5,6 \text{ г}.$$

Пример 3. Вычислите молярную концентрацию раствора H_2SO_4 , 200 мл которого содержат 4,9 г H_2SO_4 .

Решение. Находим молярную концентрацию

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)V},$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{4,9 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,25 \text{ моль/л, или } 0,25 \text{ М}.$$

****Нормальная концентрация растворенного вещества**

Эквивалентом вещества X ($Z_{\text{ЭКВ}}(X)$) называют такое количество вещества X , которое способно в данной реакции присоединять или замещать один ион H^+ в кислотно-основных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, при взаимодействии фосфорной кислоты H_3PO_4 с гидроксидом калия KOH в зависимости от того, какие конечные продукты образуются: KH_2PO_4 , K_2HPO_4 или K_3PO_4 эквивалентами H_3PO_4 будут соответственно H_3PO_4 , $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$.

Единицей эквивалента вещества является моль эквивалента. Число молей эквивалента, содержащихся в 1 моле вещества, называют *числом эквивалентности* ($Z_{\text{ЭКВ}}$); оно равно числу присоединяемых или замещаемых протонов в кислотно-основных реакциях или числу электронов, участвующих в полуреакциях окисления — восстановления.

Фактор эквивалентности вещества X ($f_{\text{ЭКВ}}(X)$) — это величина, обратная числу эквивалентности данного вещества в конкретной реакции:

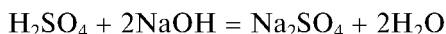
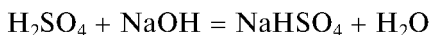
$$f_{\text{ЭКВ}}(X) = \frac{1}{Z_{\text{ЭКВ}}(X)}.$$

Понятия «число эквивалентности», «фактор эквивалентности» относятся не только к реагирующим веществам, но и к каждой частице (атому, молекуле, иону) этих веществ.

При использовании терминов «эквивалент», «число эквивалентности», «фактор эквивалентности» всегда необходимо указывать,

к какой конкретной химической реакции они относятся, так как число эквивалентности и фактор эквивалентности одного и того же вещества могут быть различными в разных химических реакциях.

Например, серная кислота в зависимости от условий реагирует с гидроксидом натрия по двум уравнениям:

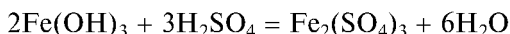


В первой реакции замещается 1 атом водорода H_2SO_4 , следовательно, $Z_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$; во второй реакции замещаются 2 атома водорода кислоты H_2SO_4 , значит, $Z_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$, $f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Таким образом, выполняется закон эквивалентов:

Вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах.

Например, для реакции



получим $Z_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}^{3+}) = 3$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}^{3+}) = 1/3$; $Z_{\text{ЭКВ}}(\text{SO}_4^{2-}) = 2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1/2$; $Z_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 6$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/6$.

Число эквивалентности, как правило, совпадает с зарядом реагирующей частицы.

Помимо эквивалента вещества применяют понятие *молярной массы эквивалента* $M_{\text{ЭКВ}}$, связанной с молярной массой M этого вещества соотношением

$$M_{\text{ЭКВ}} = \frac{M}{Z_{\text{ЭКВ}}} = Mf_{\text{ЭКВ}}$$

Например, молярная масса эквивалента фосфорной кислоты, прореагировавшей полностью, составляет

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \cdot 1/3 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалента $C_{\text{ЭКВ}}$ (нормальная концентрация) — это отношение количества вещества эквивалента (в молях), содержащегося в растворе, к объему этого раствора (в литрах):

$$C_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}} V},$$

где m — масса растворенного вещества, г; $M_{\text{ЭКВ}}$ — молярная масса эквивалента вещества; V — объем раствора, л.

Нормальную концентрацию принято обозначать буквой N; например, 2 N раствор H_2SO_4 .

Пример 4. Определите нормальную концентрацию серной кислоты, если в 0,2 л раствора содержится 4,9 г H_2SO_4 .

Решение. *Нормальная концентрация* показывает, сколько молей эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Рассчитаем нормальную концентрацию раствора H_2SO_4 по формуле

$$C_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4)V} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)f_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4)V},$$

$$C_{\text{эKB}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{4,9 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,2 \text{ л}} = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Расчет также можно провести, используя шестичленную пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1 \text{ л } 1 \text{ N раствора содержится } 49 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \\ \text{в } 0,2 \text{ л } x \text{ N раствора} \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad 4,9 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4 \end{array}$$

получаем

$$x = \frac{1 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л} \cdot 4,9 \text{ г}}{0,2 \text{ л} \cdot 49 \text{ г}} = 0,5 \text{ моль/л}.$$

Пример 5. Рассчитайте, сколько граммов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ содержится в 0,2 N растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ объемом 0,5 л. Как приготовить такой раствор?

Решение. Расчет массы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ проведем по формуле

$$\begin{aligned} m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= C_{\text{эKB}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)M_{\text{эKB}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)V = \\ &= C_{\text{эKB}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)f_{\text{эKB}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)V, \\ m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) &= 0,2 \text{ моль/л} \cdot 342 \text{ г/моль} \cdot \frac{1}{6} \cdot 0,5 \text{ л} = 5,7 \text{ г}. \end{aligned}$$

Расчет также можно провести, используя шестичленную пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в } 1 \text{ л } 1 \text{ N раствора содержится } 57 \text{ г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \\ \text{в } 0,5 \text{ л } 0,2 \text{ N раствора} \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad x \text{ г } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \end{array}$$

$$x = \frac{0,5 \text{ л} \cdot 0,2 \text{ моль/л} \cdot 57 \text{ г}}{1 \text{ л} \cdot 1 \text{ моль/л}} = 5,7 \text{ г}.$$

Для приготовления такого раствора в мерную колбу вместимостью 0,5 л вносим 5,7 г $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, наполняем колбу водой примерно до половины, перемешиваем до полного растворения соли и доводим объем раствора до 0,5 л (до метки).

****Переход от одного выражения концентрации к другому***

При химических расчетах часто приходится переводить массовую долю (%) в молярную концентрацию, и наоборот.

Пример 6. Вычислите молярную концентрацию 10%-го раствора H_2SO_4 , плотность которого $1,06 \text{ г/см}^3$.

Решение. Определяем массу 1 л 10 %-го раствора:

$$m = 1000 \text{ мл} \cdot 1,06 \text{ г/мл} = 1060 \text{ г.}$$

В 1 л этого раствора содержится:

$$m = \frac{\omega m_1}{100} = \frac{10 \cdot 1060 \text{ г}}{100} = 106 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4,$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)V} = \frac{106 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 1,08 \text{ моль/л, или } 1,08 \text{ М.}$$

Пример 7. Какова массовая доля (%) гидроксида калия в 1,5 М растворе КОН плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$?

Решение. Молярная масса КОН равна 56 г/моль .

Один литр 1,5 М раствора имеет массу $1,05 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ мл} = 1050 \text{ г}$; в нем содержится:

$$m(\text{KOH}) = C(\text{KOH})M(\text{KOH})V = 1,5 \text{ моль/л} \cdot 56 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л} = 84 \text{ г.}$$

Массовую долю (%) КОН находим по формуле

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% ; \quad \omega(\text{KOH}) = \frac{84 \text{ г}}{1050 \text{ г}} 100 \% = 8 \%.$$

Вопросы и задания

1. Какие способы выражения состава раствора вы знаете?
2. Определите массовую долю (%) растворенного вещества NaCl, если в 380 г воды растворено 20 г NaCl. (*Ответ: 5 %.*)
3. Сколько граммов КОН содержится в 200 мл 10%-го раствора (плотность $1,09 \text{ г/см}^3$)? (*Ответ: 21,8 г.*)
4. Смешали 250 г 20%-го раствора соляной кислоты и 100 мл 30%-го раствора той же кислоты (плотность $1,15 \text{ г/см}^3$). Определите массовую долю (%) HCl после смешивания. (*Ответ: 23,1 %.*)
5. На 3,9 г калия действовали 41,1 мл воды. Определите массовую долю (%) полученной щелочи. (*Ответ: 12,47 %.*)
6. Определите молярную концентрацию 10%-го раствора H_3PO_4 , плотность которого $1,05 \text{ г/см}^3$. (*Ответ: 1,07 М.*)
7. Какова массовая доля (%) H_2SO_4 в 1,5 М растворе, плотность которого $1,04 \text{ г/см}^3$? (*Ответ: 14,1 %.*)

6.2. Электролитическая диссоциация

В начале XIX в. английский ученый М. Фарадей, изучая способность водных растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток, пришел к заключению, что вещества можно разделить на *электролиты и неэлектролиты*.

Вещества, растворы которых обладают электрической проводимостью, называют электролитами.

К электролитам относят растворы кислот, щелочей, солей. Соли и щелочи проводят ток не только в растворенном состоянии, но и в расплавленном.

Вещества, растворы которых не обладают электрической проводимостью, называют неэлектролитами.

К неэлектролитам относят многие органические вещества, сухие соли, основания, дистиллированную воду.

В 1887 г. шведский ученый С. Аррениус выдвинул *теорию электролитической диссоциации*:

Распад электролита на сольватированные (гидратированные) ионы под действием молекул растворителя называют электролитической диссоциацией.

Сольваты (гидраты) — комплексы, образованные частицами растворенного вещества и окружающими их частицами растворителя (водой).

Электролитическая диссоциация происходит за счет химического взаимодействия молекул растворителя с молекулами растворимого вещества, причем решающее значение имеет природа химической связи и строение этих молекул. Следует различать полярность связи и полярность молекулы. Вода — молекула полярная. Атомы водорода в молекуле воды расположены под углом к атому кислорода и к ним смещен положительный заряд, а отрицательный заряд смещен к атому кислорода. Полярность молекул воды и обуславливает хорошую растворимость в ней веществ с ионной и ковалентной полярной связями и вызывает их диссоциацию.

При попадании молекул электролита в воду близлежащие молекулы воды ориентируются положительным полюсом к отрицательному полюсу молекул электролита, а отрицательным — к положительному полюсу молекул электролита и притягиваются к ним. В результате связь между ионами в молекуле электролита ослабевает и электролит распадается на ионы. При этом образуются не свободные ионы, а гидратированные (или сольватированные, если растворитель не вода), т. е. связанные с молекулами воды. Так, безводный сульфат меди(II) белого цвета, следовательно ионы Cu^{2+} и ионы SO_4^{2-} в кристалле бесцветны. Ионы Cu^{2+} в растворе приобретают голубую окраску за счет присоединения молекул воды, переходя при этом в ион $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Ион водорода H^+ в растворе переходит в ион гидроксония H_3O^+ . Однако не всегда известно число молекул воды, связанных с данным ионом, к тому же при ионных реакциях эти молекулы воды могут отщепляться

от ионов. Поэтому в ионные уравнения реакций вводят символы негидратированных ионов. Например, вместо H_3O^+ пишут H^+ , вместо $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ — Zn^{2+} .

Диссоциация электролита приводит к образованию разноименно заряженных ионов — положительных (*катионов*) и отрицательных (*анионов*), заряды которых равны по абсолютной величине. Поэтому раствор электролита всегда нейтрален.

Противоположно заряженные ионы находятся в непрерывном движении и притягиваются друг к другу (по закону Кулона), поэтому в растворе образуются молекулы электролита. Этот обратный процесс образования молекул из ионов называют *ассоциацией*. Следовательно, электролитическая диссоциация есть процесс обратимый; его обозначают знаком \rightleftharpoons .

Равновесное состояние водного раствора электролита характеризуют *степенью электролитической диссоциации* α — отношением числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = \frac{n}{N}, \text{ или } \alpha = \frac{n}{N} 100 \%,$$

где n — число молекул, распавшихся на ионы; N — общее число молекул.

Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах.

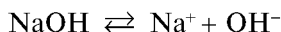
Так, степень диссоциации 20 % означает, что из 100 молекул 20 диссоциированы на ионы.

Степень электролитической диссоциации зависит от природы растворенного вещества и растворителя, концентрации и температуры раствора.

По степени диссоциации электролиты делятся на *сильные* ($\alpha > 30 \%$), *средние* ($\alpha = 2 - 30 \%$) и *слабые* ($\alpha < 2 \%$). В табл. 6.1 приведены степени диссоциации некоторых кислот, оснований и солей.

На основании теории электролитической диссоциации С. Арениус дал новые определения основаниям, кислотам, солям.

Основания — электролиты, диссоциирующие с образованием гидроксил-ионов OH^- :



Если основание содержит несколько групп OH^- , то может происходить ступенчатая диссоциация:

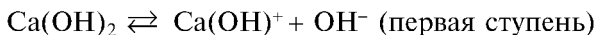
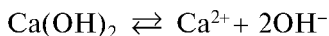


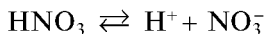
Таблица 6.1. Степень диссоциации α 0,1 М растворов некоторых кислот, солей, оснований при температуре 18 °С

Соединение	Степень диссоциации, %
<i>Кислоты</i>	
Очень сильные электролиты: HNO_3 , HCl , HBr	> 80—90
Сильные электролиты: H_2SO_4	> 50
Электролиты средней силы: H_3PO_4 , H_2SO_3 , HF	< 20
Слабые электролиты: CH_3COOH , H_3PO_3 , HNO_2	< 2
Очень слабые электролиты: H_2S , H_2CO_3	< 1
<i>Основания</i>	
Очень сильные электролиты: KOH , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$	> 80
Сильные электролиты: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, LiOH	> 20
Слабые электролиты: NH_4OH	< 2
Очень слабые электролиты: нерастворимые в воде	< 0,1
<i>Соли</i>	
Очень сильные электролиты: хлориды щелочных и щелочноземельных металлов	> 80
Сильные электролиты: растворимые соли серной кислоты	40—70
Слабые электролиты: растворимые соли фосфорной, сернистой, угольной кислот	2—20

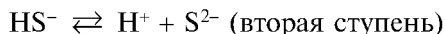
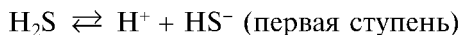
Сначала отщепляется один гидроксил-ион, а последующие ионы OH^- — в сильноразбавленных растворах. Уравнение полной диссоциации имеет следующий вид:



Кислоты — электролиты, диссоциирующие с образованием катионов водорода H^+ :

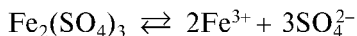
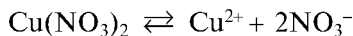


Многоосновные кислоты средней силы и слабые кислоты диссоциируют ступенчато:



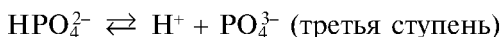
Как отмечалось ранее, различают следующие виды солей: средние, кислые, основные, двойные, смешанные.

Средние соли, растворимые в воде, являются сильными электролитами и диссоциируют с образованием положительных ионов металла и отрицательных ионов кислотного остатка:



Кислые соли — электролиты, содержащие в анионе атом водорода, способный отщепляться в виде иона H^+ .

Кислые соли рассматривают как продукт неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот атомами металла. Диссоциация кислых солей происходит ступенчато, например:



Однако степень электролитической диссоциации уже по второй ступени очень мала, поэтому раствор кислой соли содержит лишь незначительное число атомов водорода.

Основные соли — электролиты, содержащие в катионе одну или несколько гидроксогрупп OH^- , способных переходить в состояние ионов OH^- (отщепляться).

Основные соли характерны для многовалентных металлов и диссоциируют с образованием основных и кислотных остатков:



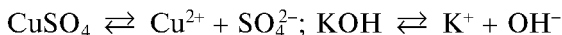
Диссоциация ионов основных остатков на ионы металла и гидроксогруппы практически не происходит.

Ионные реакции

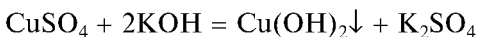
Теория электролитической диссоциации установила, что если электролиты попадают в раствор, то образуются противоположно заряженные ионы, а если в растворе несколько веществ-электролитов, то образуется несколько катионов и анионов и тогда между противоположно заряженными ионами возможно взаимодействие с образованием новых веществ, но уже неэлектролитов или слабых электролитов.

Реакции между ионами называют *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций — *уравнениями реакций в молекулярной и ионной формах*.

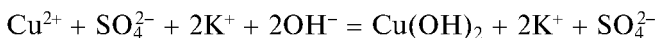
Рассмотрим поведение двух электролитов — CuSO_4 и KOH в растворе. Диссоциация этих веществ проходит по схеме:



Ионы в растворе могут взаимодействовать в различных комбинациях: Cu^{2+} и OH^- , Cu^{2+} и SO_4^{2-} , K^+ и OH^- , K^+ и SO_4^{2-} , т.е. возможно образование четырех веществ — $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuSO_4 , KOH , K_2SO_4 , и только одна комбинация приводит к образованию осадка — слабодиссоциирующего вещества $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:



В полной ионной форме это уравнение будет иметь следующий вид:

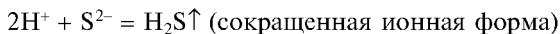
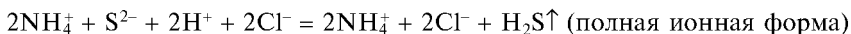
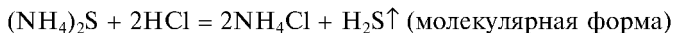


В сокращенной ионной форме уравнение примет вид

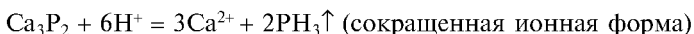
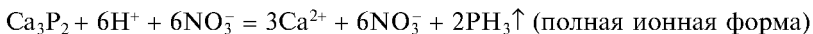
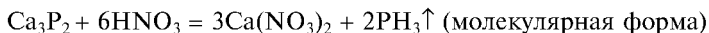


Остальные ионы в реакции участия не принимают.

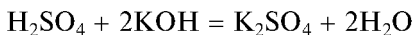
Между электролитами возможно и другое взаимодействие, когда образуется газ или слабодиссоциирующее вещество. Например, взаимодействие сульфида аммония с хлороводородной кислотой приводит к образованию летучего соединения:



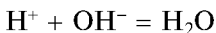
Если одно из взятых веществ трудно растворимо в воде (неэлектролит), то формулу этого вещества записывают в молекулярной форме:



Приведем примеры реакций с образованием слабых электролитов ($\alpha < 2\%$), к которым относятся вода, слабые кислоты, труднорастворимые основания, соли и др.:

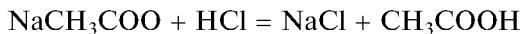


Единственным слабым электролитом в этой реакции является вода. Поэтому сразу запишем уравнение реакции в сокращенной ионной форме:

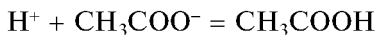


Остальные ионы в реакции участия не принимают.

Другой пример:



Здесь уксусная кислота CH_3COOH — слабый электролит, поэтому уравнение реакции в сокращенной ионной форме будет иметь вид



С развитием учения о химическом равновесии показано, что реакция между ионами в растворе никогда не идет до конца. Конечные продукты реакции представляют собой равновесную систему из молекул и ионов. Так, сульфат бария BaSO_4 не является веществом абсолютно нерастворимым в воде, в растворе присутствуют ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-} , но их мало и они практически не учитываются.

***Ионное произведение воды. Водородный показатель**

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксил-ионов в воде называют *ионным произведением воды*:

$$K_{\text{в}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ при температуре } 25^\circ\text{C}.$$

Для измерения концентрации ионов водорода введена особая единица, называемая водородным показателем:

Десятичный логарифм концентрации ионов H^+ , взятый с обратным знаком, называют водородным показателем рН:

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

Для чистой воды $\text{pH} = -\lg(10^{-7})$, т.е. $\text{pH} = 7,0$. При увеличении $[\text{H}^+]$ значение рН уменьшается; при увеличении $[\text{OH}^-]$ — возрастает.

Поскольку $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$, в нейтральном растворе $\text{pH} 7,0$; в кислой среде $\text{pH} < 7,0$; в щелочной $\text{pH} > 7,0$. Если $\text{pH} 4,0$, то $-\lg[\text{OH}^-] = 10,0$.

Соотношения между реакцией среды, концентрациями ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ и значением водородного показателя выражают следующим образом:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; рН 7,0; среда нейтральная;

$[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$; рН < 7,0; среда кислая;

$[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$; рН > 7,0; среда щелочная.

Пример 1. Концентрация ионов водорода в растворе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите рН раствора.

Решение. Находим $pH = -\lg(2,5 \cdot 10^{-5}) = 4,6$.

Пример 2. Вычислите концентрацию ионов H^+ в растворе, где $[OH^-] = 0,02$ моль/л.

Решение. Поскольку $K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$, имеем

$$[H^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,02} = 5 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Для определения рН используют *индикаторы* — вещества органической природы, которые изменяют свою окраску в растворах в зависимости от реакции среды. Эти соединения, например фенолфталеин, метиловый оранжевый, представляют собой слабые кислоты или основания, которым в молекулярной форме присуща одна окраска, а в ионной форме — другая.

Вопросы и задания

1. Какие вещества относят к электролитам? Какое явление называют электролитической диссоциацией? Как определить степень электролитической диссоциации?

2. Напишите уравнения полной диссоциации в водных растворах следующих электролитов:

а) $HClO_4$, H_2SeO_4 , HBr ;

б) $NaOH$, NH_4OH , $Ca(OH)_2$;

в) $Fe_2(SO_4)_3$, $Mg(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$.

3. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации следующих электролитов: $Va(OH)_2$, $NaHCO_3$, $Mg(OH)NO_3$, KH_2PO_4 .

4. Какие из следующих электролитов содержат в водном растворе ионы хлора: $HClO_3$, $KClO_4$, $CaCl_2$, $Mg(OH)Cl$, $NaOCl$, $CuCl_2$?

5. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:

а) $CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Na_2ZnO_2$;

б) $Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe(OH)(NO_3)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3$;

в) $Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow NaNO_3$.

Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

*6. Охарактеризуйте понятие «ионное произведение воды». Как отражается изменение концентрации ионов водорода на кислотности и щелочности среды? Какую величину называют водородным показателем, гидроксильным показателем?

7. Как обнаружить присутствие в растворе ионов водорода, гидроксил-ионов?

*8. Определите концентрацию ионов водорода в растворе, рН которого равен 5.

*9. Определите концентрацию гидроксил-ионов в растворе, рН которого равен 12.

*10. Определите рН раствора, полученного смешиванием равных объемов раствора HNO_3 концентрацией 0,01 моль/л и 0,005 М раствора NaOH . (Ответ: рН 2,6.)

6.3. Гидролиз солей

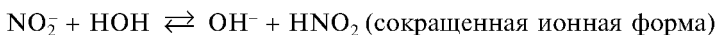
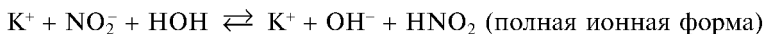
Гидролиз соли — это реакция обмена ионов соли с ионами воды.

При гидролизе смещается равновесие диссоциации воды вследствие связывания ионов в слабый электролит.

При связывании ионов H^+ в растворе накапливаются ионы OH^- , реакция среды будет щелочная, а при связывании ионов OH^- накапливаются ионы H^+ — среда кислая.

Гидролизу подвергаются соли, образованные катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, или катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, или катионом слабого основания и анионом слабой кислоты.

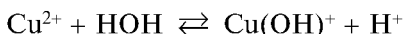
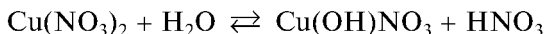
Например, гидролиз соли KNO_2 , образованной катионом сильного основания и анионом слабой кислоты, протекает следующим образом:



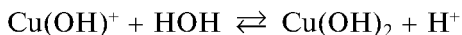
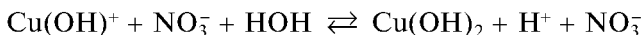
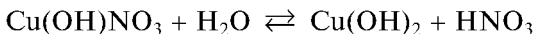
При растворении этой соли в воде ионы NO_2^- связываются с ионами H^+ воды, образуя слабодиссоциирующее вещество HNO_2 , а ионы OH^- освобождаются из молекул воды, придавая раствору щелочную среду.

Если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты, например $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, то ионы OH^- воды связываются в слабый электролит, а ионы H^+ накапливаются в растворе — среда такой соли *кислая*; если катион многозарядный, то гидролиз такой соли протекает ступенчато:

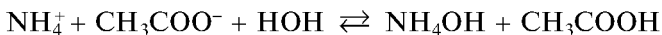
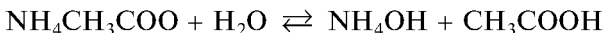
• I ступень



- II ступень

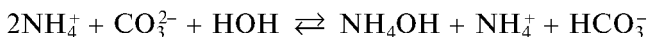
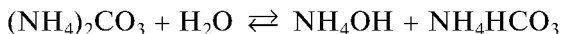


Гидролиз соли, образованной катионом слабого основания и анионом слабой кислоты, зависит от относительной силы слабой кислоты и слабого основания, образующих соль, и среда этой соли может быть либо нейтральной, либо слабощелочной, либо слабокислой. Например, при гидролизе соли $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$

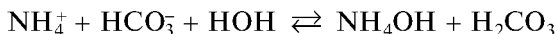
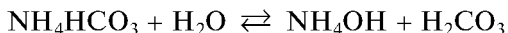


образуются слабое основание и слабая кислота, степень диссоциации которых приблизительно одинакова, поэтому среда этой соли будет *нейтральной*, а при гидролизе соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ реакция среды будет слабощелочной, так как степень диссоциации NH_4OH (1,3 %) больше степени диссоциации угольной кислоты (0,17 %):

- I ступень

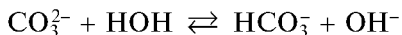
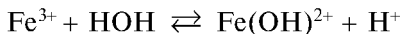


- II ступень

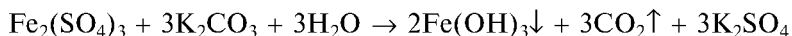


Соль, образованная катионом сильного основания и анионом сильной кислоты, гидролизу не подвергается, среда *нейтральная*, так как единственным слабым электролитом остается сама вода, где ионы H^+ и OH^- находятся в равновесии.

При взаимодействии растворов двух солей может происходить взаимное усиление гидролиза. Так, в растворах $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 , взятых отдельно, устанавливаются следующие равновесия:



Если смешать растворы этих солей, то ионы H^+ и OH^- в виде воды уходят из сферы реакции, что приводит к активизации последующих ступеней гидролиза и в конечном счете — к образованию основания и кислоты:



Вопросы и задания

1. Какой процесс называют гидролизом? Какие факторы определяют реакцию среды при растворении различных солей в воде?
2. Напишите уравнения реакций гидролиза солей в молекулярной и ионной формах: NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, MgS , CuI_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Какова среда (щелочная, кислая или нейтральная) водных растворов этих солей?
3. Напишите все три ступени гидролиза раствора соли CrCl_3 (в молекулярной и ионной формах).
4. Какие из солей подвергаются гидролизу: BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, K_3PO_4 , Na_2CO_3 , ZnBr_2 ? В какой цвет будут окрашивать лакмус их растворы?
5. При смешивании растворов солей $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2S образуется зеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.
6. Составьте уравнения реакций, протекающих при смешивании растворов: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и K_2S , учитывая, что гидролиз образующихся солей может проходить до конца.

6.4. Электролиз

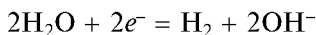
Электролиты не только диссоциируют на ионы, но и проводят электрический ток. При прохождении постоянного электрического тока через раствор (или расплав некоторых солей и оснований) электролита происходит следующее: положительно заряженные ионы (*катионы*) подходят к отрицательному электроду — *катоде*; отрицательно заряженные ионы (*анионы*) подходят к положительному электроду — *аноду*, и за счет движения ионов возникает электрический ток. Достигнув электродов, ионы начинают приобретать или терять электроны: катионы, достигнув катода, принимают от него электроны, а анионы, достигнув анода, отдают ему электроны; на катоде происходит процесс восстановления, на аноде — окисления. Эта реакция является окислительно-восстановительной.

Окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах под воздействием постоянного электрического тока, называют *электролизом*.

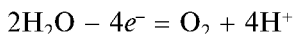
Отметим несколько основных особенностей поведения катионов и анионов при электролизе растворов.

1. В процессе электролиза водных растворов кроме гидратированных ионов электролита принимают участие ионы воды. Поскольку вода — слабый электролит, в ионных уравнениях положено записывать не ионы, а молекулы:

- восстановление на катоде



- окисление на аноде



При электролизе водных растворов электролитов, таким образом, в катодном восстановлении могут участвовать ионы воды и катионы электролита, однако разряжается тот катион, которому отвечает более низкое по значению напряжение разряда.

2. Чем левее располагается металл в ряду стандартных электродных потенциалов, тем труднее его ионы восстанавливаются на катоде. Катионы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до алюминия (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), при электролизе водных растворов не восстанавливаются. На катоде выделяется водород из воды.

3. Катионы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов от марганца до водорода (Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , H^+), при электролизе растворов восстанавливаются одновременно с молекулами воды.

4. Катионы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода (Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+), практически полностью восстанавливаются на катоде.

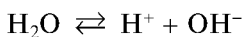
5. При рассмотрении анодных процессов следует руководствоваться *рядом разряженности на аноде*:

- анионы бескислородных кислот и их солей (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- и т.п.) удерживают свои электроны слабее иона OH^- воды, поэтому при электролизе водных растворов солей бескислородных кислот окисляются анионы бескислородных кислот;

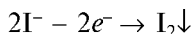
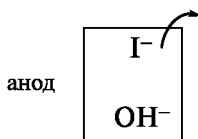
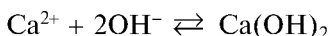
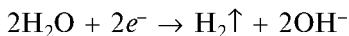
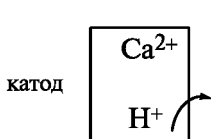
- анионы кислородсодержащих кислот (NO_3^- , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) удерживают свои электроны более прочно, чем ионы OH^- , поэтому при электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот окисляется молекула воды, а анионы соли остаются без изменения.

Рассмотрим ряд примеров.

1. Электролиз раствора CaI_2 :



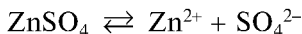
Ионы кальция расположены в ряду стандартных электродных потенциалов до алюминия, следовательно, на катоде разряжаются ионы водорода воды, на аноде — ионы иода, так как они слабее удерживают свои электроны, чем ионы OH^- воды:



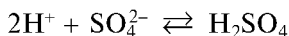
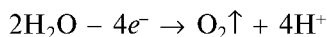
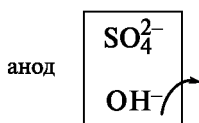
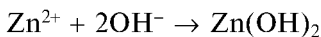
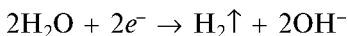
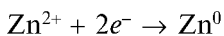
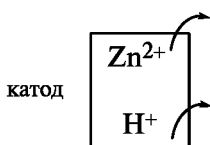
Таким образом, на катоде выделяется водород, на аноде образуется иод, а вблизи катода — раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



2. Электролиз раствора ZnSO_4 :



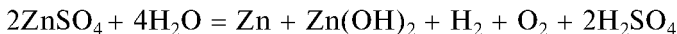
Катионы цинка расположены в ряду стандартных электродных потенциалов между марганцем и водородом, следовательно, они восстанавливаются одновременно с ионами H^+ воды, а на аноде разряжаются ионы OH^- воды, так как ионы SO_4^{2-} удерживают свои электроны более прочно, чем ионы OH^- :



При прохождении электрического тока через электролизер избыточные ионы OH^- околокатодного пространства и ионы H^+ околоанодного пространства перемещаются навстречу друг другу и вновь образуют молекулы воды.

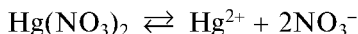
В катодном пространстве накапливается $\text{Zn}(\text{OH})_2$, а в анодном — H_2SO_4 .

Таким образом, при электролизе раствора ZnSO_4 получаем следующие продукты реакции:



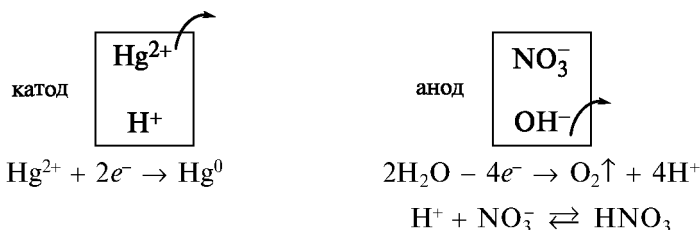
По мере того как на катоде и аноде происходит разряжение катионов и анионов, в растворе идет диссоциация нейтральных молекул, и это происходит до тех пор, пока все нейтральные молекулы ($\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) не распадутся на ионы.

3. Электролиз раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:

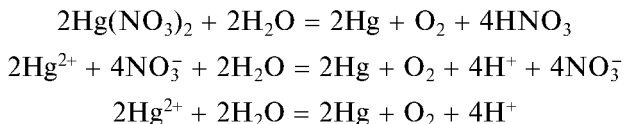


Катионы ртути(II) расположены в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, следовательно, они полностью

восстанавливаются на катоде, а на аноде разряжаются ионы OH^- воды:

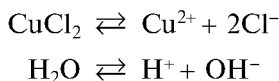


Таким образом, при электролизе раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ получаем



Все рассмотренные случаи электролиза относились к нерастворимому аноду, изготовленному из угля, графита, платины, иридия.

В случае растворимого анода (Cu , Ag , Zn , Cd , Hg , Ni и др.) при электролизе водного раствора окисляется анод. Например, если при электролизе водного раствора CuCl_2 анод будет медным, то хлорид-ионы не окисляются (растворяется анод):



Здесь происходит переход меди с анода на катод. Количество хлорида меди в растворе остается неизменным. Электролиз с растворимым анодом широко применяют для получения металлов высокой чистоты, покрытия одного металла слоем другого (*гальваностегия*), получения рельефных изображений (*гальванопластика*).

Вопросы и задания

1. В каких случаях при электролизе водных растворов солей: а) на катоде выделяется водород; б) на аноде выделяется кислород; в) происходит одновременное восстановление катионов металла и катионов водорода воды?

2. Какие химические процессы происходят на катоде и аноде при электролизе раствора хлорида никеля(II), если анод: а) угольный; б) никелевый? Напишите уравнения реакций.
3. Как протекает электролиз раствора нитрата натрия, если катод и анод сделаны из меди?
4. В раствор хлорида олова(II) погрузили железное изделие и угольный стержень. К каким полюсам аккумулятора надо присоединить эти предметы, чтобы стальное изделие покрылось слоем олова?
5. Изменится ли количество соли при электролизе водных растворов следующих солей, если анод нерастворимый: а) KCl; б) Na₂CO₃; в) Cu(NO₃)₂? Напишите уравнения реакций.
6. Какие реакции протекают на электродах при электролизе NaOH: а) в расплавленном состоянии; б) в водном растворе? Напишите уравнения реакций.
7. В растворе содержатся сульфаты железа(III), цинка и хрома(III). Какой металл выделится в первую очередь при электролизе?

НЕМЕТАЛЛЫ

Глава 7

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать особенности строения атомов элементов главной подгруппы VII группы; свойства, способы получения и применение галогенов, водорода, а также их соединений;

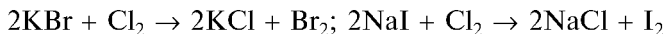
уметь охарактеризовать общие свойства неметаллов подгруппы, составлять химические уравнения, подтверждающие свойства простых веществ и их соединений.

7.1. Общая характеристика

Главная подгруппа VII группы Периодической системы содержит элементы: *фтор* F, *хлор* Cl, *бром* Br, *иод* I, неустойчивый искусственно полученный радиоактивный *астат* At, а также *водород* H. Кроме астата все остальные элементы в виде соединений встречаются в природе.

Фтор, хлор, бром, иод — типичные неметаллы, молекулы их двухатомные. Фтор и хлор при обычной температуре — газы, бром — жидкость, иод — твердое кристаллическое вещество. Все они встречаются в природе в виде многочисленных солей. Наиболее распространены соединения хлора и менее — фтора.

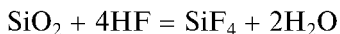
Фтор и хлор получают исключительно электролизом их солей (фтор из расплавов, хлор из растворов); бром — из соляных озер и морской воды, где он содержится в виде бромидов; иод — из буровых вод и золы морских водорослей, содержащих иодиды. Иод и бром можно выделить из растворов солей при пропускании через них хлора:



Можно получить бром и иод электролизом растворов их солей.

Элементы главной подгруппы VII группы имеют общее название *галогены*, т. е. солеобразователи. До оболочки благородного газа им не хватает одного электрона, поэтому они способны образо-

вывать отрицательно заряженные ионы при взаимодействии с металлами и менее электроотрицательными неметаллами. С водородом, например, они образуют галогеноводородные кислоты, которые (за исключением фтороводородной кислоты) являются сильными. Восстановительные свойства галогеноводородных кислот усиливаются в ряду HCl, HBr, HI. Особые свойства проявляет фтороводородная кислота — действует на все металлы кроме золота и платины, разрушает стекло и силикаты:



поэтому не может храниться в стеклянной посуде.

Большинство галогенидов металлов являются ионными соединениями, легко растворимы в воде (кроме галогенидов Ag(I), Hg(I), Cu(I)), в растворенном и расплавленном состоянии хорошо проводят электрический ток.

Галогениды неметаллов являются ковалентными соединениями: нерастворимые в воде, но легко ею гидролизуются с образованием соответствующей кислородной кислоты и галогеноводорода ($\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$). Кроме степени окисления -1

Таблица 7.1. Свойства галогенов

Свойство	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Агрегатное состояние и цвет (при обычных условиях)	Почти бесцветный газ	Желто-зеленый газ	Темно-коричневая жидкость	Темно-серое кристаллическое вещество
Распределение электронов по электронным слоям	2, 7	2, 8, 7	2, 8, 18, 7	2, 8, 18, 18, 7
Энергия ионизации* атома ($X - e^- = X^+$), эВ	17,4	13,0	11,8	10,4
Валентность	I	I, III, IV, V, VII	I, III, V	I, III, V, VII
Высшая степень окисления по кислороду	—	+7	+5	+7
Высшая кислородсодержащая кислота	—	HClO ₄	HBrO ₃	HIО ₄ **

* Энергией ионизации называют работу, необходимую для удаления электрона из одиночных атомов на некоторое расстояние.

** Иодную кислоту нельзя рассматривать как аналог хлорной кислоты, так как она существует в нескольких формах с различным содержанием воды.

галогены (за исключением фтора) образуют соединения с более высокими степенями окисления: хлор и иод могут иметь максимальную степень окисления +7, бром +6. В табл. 7.1 приведены основные свойства галогенов.

Водород включают в главную подгруппу VII группы, потому что, так же как и галогенам, атому водорода до оболочки благородного газа не хватает одного электрона; в соединениях с металлами водород, как и галогены, образует отрицательный ион H^- (NaN , CaH_2 — гидриды).

Гидриды напоминают соли, похожие по свойствам на соответствующие соли галогенов. При электролизе расплавов гидридов водород, подобно галогенам, разряжается на аноде.

Вопросы и задания

1. Укажите порядковый номер элемента, строение внешнего уровня атома которого ... $3d^{10}4s^24p^5$.
2. В какой молекуле полярная связь более прочная: HCl , HBr , HI ?
3. Почему фтор обладает наибольшей окислительной активностью среди галогенов?
4. Почему водород располагают в Периодической системе в I и VII группах?
5. Определите степень окисления элементов в соединениях: H_2O_2 , $KClO_4$, $HBrO_3$, $NaIO$.
6. Какими способами получают галогены в промышленности и в лаборатории?
7. Какие из приведенных реакций пройдут до конца:
 - а) $KBr + I_2 \rightarrow$
 - б) $KI + Cl_2 \rightarrow$
 - в) $KCl + Br_2 \rightarrow$
 - г) $KF + Cl_2 \rightarrow$
 - д) $KCl + F_2 \rightarrow$
8. Какой тип связи в молекулах: Cl_2O , PF_3 , $HI O_3$, $KBrO_3$?
9. Вычислите массу хлора, прореагировавшего с иодидом натрия, если масса полученного иода 25,4 г при выходе продукта 95 %. (Ответ: 7,5 г.)

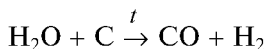
7.2. Водород

Нахождение в природе. В свободном виде водород образуется при разложении органических веществ, входит в состав вулканических газов, небольшое количество его выделяется зелеными растениями.

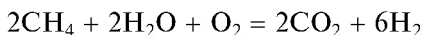
В виде соединений водород содержится в воде, нефти, газах, различных животных и растительных организмах.

Получение. В промышленности водород получают разными способами:

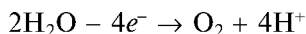
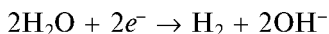
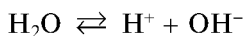
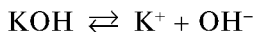
1) пропускание водяного пара над раскаленным коксом при температуре 1 000 °С



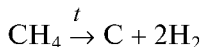
2) взаимодействие метана с водяным паром и кислородом



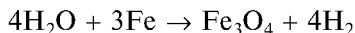
3) электролитическое разложение воды (в качестве электролита используют растворы KOH, NaOH, H₂SO₄, хлоридов щелочных металлов); например:



4) термическое разложение метана при температуре 1 000 °С



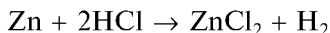
5) пропускание водяного пара над раскаленным докрасна железом (в настоящее время применяют в небольших масштабах)



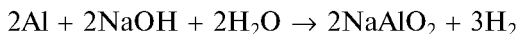
здесь Fe₃O₄ — смешанный оксид; это — соединение оксидов железа(II, III) состава Fe₂O₃ · FeO.

В лаборатории для получения водорода осуществляют:

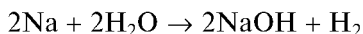
1) взаимодействие цинка с разбавленной хлороводородной кислотой



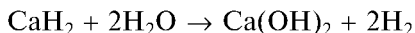
2) растворение алюминия в щелочах



3) действие воды на щелочные металлы



4) взаимодействие гидроксида кальция с водой

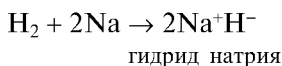


Физические свойства. Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха; в 14,4 раза легче воздуха; обладает наибольшей диффузионной способностью, поэтому и высокой теплопроводностью (в 7 раз больше теплопроводности воздуха); плохо растворяется в воде, но может растворяться в некоторых металлах (Ni, Pt, Pd и др.).

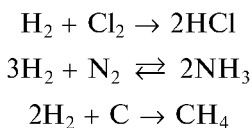
Химические свойства. Водород в Периодической системе располагают как в первой, так и в седьмой группе. Обоснование расположения водорода в главной подгруппе VII группы было дано выше. Размещение водорода в I группе обусловлено прежде всего тем, что внешняя орбиталь его атома сходна с такой же орбиталью атомов щелочных металлов (наличие одного *s*-электрона). Высшая степень окисления водорода и щелочных металлов +1. Подобно металлам водород может вытеснять некоторые металлы из их солей.

Молекулярный водород при обычной температуре химически мало активен; при повышенной температуре вступает в реакции:

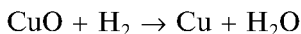
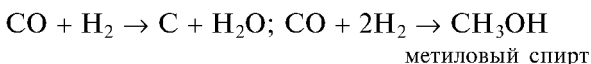
- с металлами — непосредственно взаимодействует с щелочными и щелочноземельными металлами с образованием гидридов (остальные гидриды получают косвенным путем)



- с неметаллами



- со сложными веществами



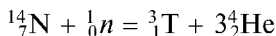
Таким образом, водород проявляет в основном восстановительные свойства, кроме случая взаимодействия с металлами.

Применение. Водород широко используют в химической промышленности для производства аммиака, хлороводорода, метилового спирта, бензина; в пищевой промышленности — для получения твердых жиров из жидких; в металлургии — для получения металлов из их оксидов; в атомной энергетике — для охлаждения генераторов.

****Изоотопы водорода.** Известны три изотопа водорода: ^1H (протий), ^2H (дейтерий — D) и ^3H (тритий — T).

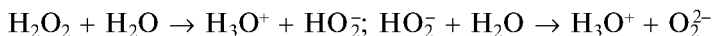
В свободном состоянии дейтерий существует в виде молекул D_2 , которые вдвое тяжелее молекул протия. Сверхтяжелый радио-

активный водород тритий T_2 непрерывно образуется в очень малых количествах в верхних слоях атмосферы при ядерных реакциях под влиянием космических лучей:



Природный водород содержит 0,0156 % дейтерия. Дейтерий в виде D_2O получают из воды при фракционной перегонке для использования в качестве замедлителя в ядерных реакциях. Известна и сверхтяжелая вода T_2O .

****Пероксид водорода.** Это двухосновная кислота, диссоциирующая в две стадии:



Как кислоте пероксиду водорода свойственна реакция нейтрализации — взаимодействует с щелочами с образованием пероксидов металлов: $Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$.

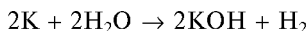
Пероксиду водорода отвечают соли двух типов: *кислые*, например KNO_2 , и *средние*, например K_2O_2 .

Сильные окислительные свойства позволяют широко использовать H_2O_2 как эффективное отбеливающее и дезинфицирующее средство, а также как окислитель в ракетном топливе.

Пример выполнения задания

Задание. Сколько литров (н.у.) водорода выделится и какова массовая доля растворенного вещества, если в 200 мл воды сожгли 13 г калия?

Решение. 1. Калий реагирует с водой по уравнению



$$m(K) = 2 \cdot 39 \text{ г}; m(H_2O) = 2 \cdot 18 \text{ г}; m(KOH) = 2 \cdot 56 \text{ г}; V(H_2) = 22,4 \text{ л},$$

где на каждые 2 моля калия приходится 2 моля воды; следовательно, вода взята в избытке.

2. Объем выделившегося водорода рассчитываем по калию:

на 2 · 39 г К приходится 22,4 л H_2

на 13 г К — x л H_2 x = 3,73 л (или 0,33 г) H_2 .

3. По калию (или водороду) определяем массу КОН:

на 2 · 39 г К приходится 2 · 56 г КОН

на 13 г К — x г КОН x = 18,67 г КОН.

4. Определяем массовую долю растворенного вещества:

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% = \frac{18,67 \text{ г}}{(200 + 13 - 0,33) \text{ г}} = \frac{18,67 \text{ г}}{212,67 \text{ г}} 100 \% = 8,8 \% \text{ КОН.}$$

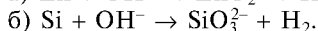
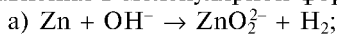
Ответ: 3,73 л H_2 ; 8,8 % КОН.

1. Какова валентность и степень окисления атома водорода в соединениях: C_2H_4 , BaH_2 , PH_3 ?

2. Какие изотопы водорода наиболее распространены в природе? Сколько изотопов имеет водород? Чем они отличаются друг от друга?

3. Напишите уравнения реакций, где водород проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства.

4. Для следующих ионных уравнений в сокращенной форме составьте уравнения в молекулярной форме:



5. При восстановлении 23,2 г смеси оксида железа(II) и оксида железа(III) с водородом образовалось 7,2 г воды. Определите состав (%) смеси. (*Ответ:* 31 % FeO; 69 % Fe_2O_3 .)

6. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций в равновесной системе образования аммиака из водорода и азота, если уменьшить объем газовой смеси в 3 раза? (*Ответ:* возрастет в 81 раз; в 9 раз.)

7. В особом сосуде (эвдиометре) было взорвано 3 л водорода и 3 л кислорода. Какой газ и в каком объеме останется после реакции? Сколько при этом образуется воды (н.у.)? (*Ответ:* 1,5 л кислорода; 2,41 г воды.)

8. Сколько водорода содержится в 180 г: а) воды; б) 50%-го раствора гидроксида натрия? (*Ответ:* 20 г; 2,25 г.)

7.3. Хлор

Нахождение в природе. Хлор вследствие большой химической активности находится в природе в связанном состоянии (иногда хлор обнаруживают в вулканических газах).

Важнейшие природные соединения хлора — галлит $NaCl$, сильвин KCl , сильвинит $KCl \cdot NaCl$, карналит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Хлор входит в состав растительных и животных организмов.

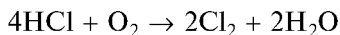
Получение. В промышленности хлор получают электролизом водных растворов хлорида натрия или хлорида калия.

В лаборатории получение хлора осуществляют:

а) действием сильных окислителей MnO_2 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ на соляную кислоту:



б) окислением хлороводорода кислородом при температуре $400^\circ C$ в присутствии катализатора $CuCl_2$:



Применение. Хлор служит для получения многочисленных неорганических и органических соединений: соляной кислоты, хлорной извести, гипохлоритов, хлоратов.

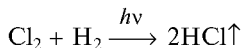
Большое количество хлора используют для отбеливания тканей и бумажной массы, для стерилизации питьевой воды и обеззараживания сточных вод, очистки сырой нефти. Для хлорирования руд в цветной металлургии.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:

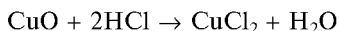


Решение. 1. Хлор взаимодействует с водородом при ярком освещении или при нагревании с образованием газа — хлороводорода:

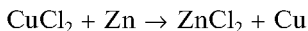


Хлороводород хорошо растворяется в воде и получается хлороводородная кислота.

2. Соль CuCl_2 нельзя получить при взаимодействии хлороводородной кислоты с медью (медь стоит в электрохимическом ряду напряжений после водорода), нельзя взять соль меди(II), образованную слабой кислотой, так как такие соли либо не существуют, либо не реагируют с HCl ; следовательно, нужно взять оксид меди(II) или гидроксид меди(II):

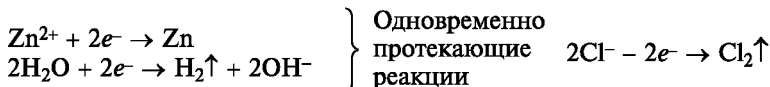
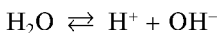


3. Перевод хлорида меди(II) в хлорид цинка может проходить только по реакции



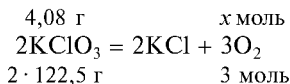
поскольку цинк более активный металл.

4. Газообразный хлор можно получить из ZnCl_2 только электролизом раствора:



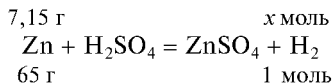
Задание 2. Смешали газ, выделившийся при разложении 4,08 г KClO_3 , с газом, полученным при действии 7,15 г металлического цинка на избыток разбавленной серной кислоты, и 0,224 л хлора (для всех газов условия нормальные). Газовую смесь взорвали. Определите массовую долю (%) HCl в растворе.

Решение. 1. При разложении бертолетовой соли выделяется кислород:



из 245 г KClO_3 образуется 3 моль O_2
 из 4,08 г KClO_3 — x моль O_2 $x = 0,05$ моль O_2 .

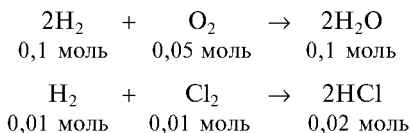
2. При действии на цинк разбавленной серной кислотой выделяется водород:



из 65 г Zn образуется 1 моль H_2
 из 7,15 г Zn — x моль H_2 $x = 0,11$ моль H_2 .

3. Один моль Cl_2 занимает объем (н.у.) 22,4 л
 x моль Cl_2 — 0,224 л $x = 0,01$ моль Cl_2 .

4. При взрыве происходят две реакции:



Следовательно, из 0,11 моля водорода 0,1 моля пошла на взаимодействие с кислородом, а 0,01 моля — на реакцию с хлором. При этом воды образовалось 0,1 моля (1,8 г), а хлороводорода — 0,02 моля (0,73 г), отсюда масса раствора хлороводородной кислоты (m_1) равна 1,8 г + 0,73 г = 2,53 г.

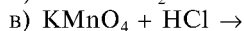
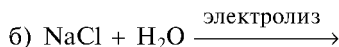
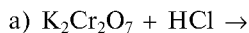
Находим

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% ; \quad \omega = \frac{0,73 \text{ г}}{2,53 \text{ г}} 100 \% = 28,8 \%$$

Вопросы и задания

1. В какой из молекул: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 связь наиболее прочная? Ответ поясните.

2. Какая из реакций является промышленным способом получения хлора:



Для всех реакций напишите электронные схемы.

3. Объясните дезинфицирующее и отбеливающее действие хлора в присутствии влаги.

4. При помощи каких реакций можно осуществить следующий цикл превращений:



5. Какой объем займет выделившийся на аноде газ (н. у.) при электролизе 39 г 15%-го раствора хлорида калия? (*Ответ:* 2,24 л.)

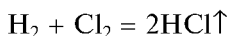
6. Вычислите плотность хлора, хлороводорода по воздуху.

7. Сколько граммов метана и хлора (н. у.) необходимо взять для получения 500 мл хлороформа $CHCl_3$ (плотность 1,48 г/см³)? (*Ответ:* 99 г CH_4 и 1320 г Cl_2 .)

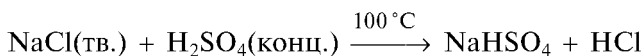
8. Через 70 мл 20%-го раствора KI (плотность 1,186 г/см³) пропустили хлор. Сколько граммов осадка образовалось? (*Ответ:* 12,7 г.)

7.4. Водородные соединения хлора

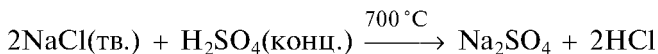
Хлороводород HCl — вещество, образованное хлором и водородом. Получают его несколькими способами. Основной промышленный способ — синтез из элементов:



Получают хлороводород также сульфатным способом при нагревании хлорида натрия с концентрированной серной кислотой:



или



По первой реакции выход HCl незначительный, по второй реакции — требуется затрата большого количества энергии и концентрированной серной кислоты. Поэтому сульфатный способ находит ограниченное применение.

В лаборатории хлороводород получают синтезом из элементов или действием концентрированной серной кислоты на твердый хлорид натрия при незначительном нагревании.

Хлороводород — бесцветный газ с резким запахом, ядовитый, хорошо растворяется в воде (в 1 объеме воды при температуре 20 °С растворяется около 450 объемов газа). Водный раствор HCl называют хлороводородной, или соляной, кислотой.

Хлороводородная (соляная) кислота — бесцветная жидкость с резким запахом, содержит от 31 до 42 % хлороводорода.

Это сильная кислота. Проявляет все свойства кислот, кроме окислительных. Применяется для получения солей: NaCl , CaOCl_2 , ZnCl_2 , BaCl_2 ; в кожевенной и пищевой промышленности.

Соли хлороводородной кислоты называют *хлоридами*. Большинство из них растворяются в воде, кроме AgCl , CuCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 ; галогениды серебра (кроме AgF) не растворяются в воде и имеют различную окраску: AgCl — белый творожистый, AgBr — осадок бледно-желтого цвета, AgI — осадок ярко-желтого цвета. На этой особенности основано распознавание галогеноводородных кислот. Соли хлороводородной кислоты проявляют все свойства солей.

Соли хлороводородной кислоты находят широкое применение:

- хлорид натрия NaCl — приправа к пище, сырье для получения Na , H_2 , NaOH , Cl_2 , HCl , соды и др.;
- хлорид калия KCl — удобрение, сырье для получения KOH ;
- хлорид цинка ZnCl_2 — для пропитки шпал в целях предохранения их от гниения, при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет оксидную пленку, поэтому припой хорошо пристает к металлу), в медицине как кровоостанавливающее средство;
- хлорид бария BaCl_2 — в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями;
- хлорид кальция CaCl_2 (безводный) — для осушки газов;
- хлорид серебра AgCl — в фотографии как компонент светочувствительного слоя при изготовлении фотопленки.

7.5. Кислородные соединения хлора

Хлор образует несколько оксидов: Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 , а также несколько кислородных кислот: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 .

В табл. 7.2 охарактеризованы свойства и способы получения кислородных соединений хлора.

Все оксиды хлора — взрывчатые вещества. Из кислот в свободном состоянии получена только хлорная кислота. Соли всех четырех кислот выделены в кристаллическом состоянии.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. Смесь солей NaCl и KCl массой 64 г обработали горячей концентрированной серной кислотой. Общая масса полученных в результате этого сульфатов оказалась равной 76 г. Какова массовая доля (%) NaCl и KCl в смеси?

Таблица 7.2. Свойства и способы получения кислородных соединений хлора

Оксиды	Кислоты	Соли
Cl_2O — оксид хлора(I), желто-коричневый газ, легко поглощается водой; $\text{HgO} + 2\text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2 + \text{Cl}_2\text{O}$	HClO — хлорноватистая кислота, существует только в водном растворе; $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HOCl} + \text{HCl}$	Гипохлориты $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$
ClO_2 — оксид хлора(IV), зеленовато-желтый газ; $\text{Cl}_2 + 2\text{AgClO}_3 = 2\text{AgCl} + 2\text{ClO}_2 + \text{O}_2$	HClO_2 — хлористая кислота, существует только в водном растворе, неустойчивая; $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_2$	Хлориты $2\text{BaO} + 4\text{ClO}_2 = 2\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2 + \text{O}_2$
Cl_2O_6 — оксид хлора(VI), темно-красная жидкость, дымящаяся на воздухе; $4\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 = 2\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{O}_2$	HClO_3 — хлорноватая кислота, сильная, существует только в растворе; $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_3$	Хлораты $6\text{KOH} + 3\text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
Cl_2O_7 — оксид хлора(VII), бесцветная маслянистая летучая жидкость; $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2\text{HPO}_3$	HClO_4 — хлорная кислота, существует в свободном состоянии; $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$ $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$	Перхлораты; получают электролизом растворов хлоратов: $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_4 + \text{H}_2$

Решение. Примем массу NaCl в смеси за x , массу KCl за y , тогда получим первое уравнение системы: $x + y = 64$ г.

Реакции хлоридов с концентрированной серной кислотой проходят по уравнениям



из $2 \cdot 58,5$ г NaCl образуется 142 г Na_2SO_4
 из x г NaCl — a г Na_2SO_4 $a = 1,214x$;

из $2 \cdot 74,5$ г KCl образуется 174 г K_2SO_4
 из y г KCl — b г K_2SO_4 $b = 1,167y$.

Следовательно, второе алгебраическое уравнение имеет вид

$$1,214x + 1,167y = 76.$$

Решив полученную систему уравнений

$$\begin{cases} x + y = 64 \\ 1,214x + 1,167y = 76, \quad x = 24, y = 40, \end{cases}$$

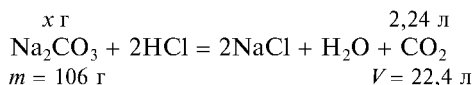
определим массовую долю KCl и NaCl в смеси:

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% ; \quad \omega(\text{NaCl}) = \frac{24 \text{ г}}{64 \text{ г}} 100 \% = 37,5 \% ;$$

$$\omega(\text{KCl}) = \frac{40 \text{ г}}{64 \text{ г}} 100 \% = 62,5 \% .$$

Задание 2. При взаимодействии 11 г загрязненного карбоната натрия с избытком хлороводородной кислоты образовалось 2,24 л (н.у.) газа. Вычислите массовую долю (%) примеси в соде.

Решение. Определяем массу прореагировавшего карбоната натрия по уравнению



Из уравнения реакции следует, что 2,24 л меньше 22,4 л в 10 раз; значит, карбоната натрия потребуется в 10 раз меньше, т.е. 10,6 г. Загрязненного карбоната натрия было взято 11 г, тогда масса примеси $m = 11 \text{ г} - 10,6 \text{ г} = 0,4 \text{ г}$ или $\frac{0,4 \text{ г}}{11 \text{ г}} 100 \% = 3,6 \% ,$ т.е. было 3,6% примесей.

Вопросы и задания

1. Какова степень окисления хлора в молекулах: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2, \text{KClO}_4, \text{NaClO}$?
2. Какой тип связи реализуется в молекулах: $\text{Cl}_2, \text{CaCl}_2, \text{KCl}$?
3. Какую среду (кислую, щелочную или нейтральную) будут иметь растворы следующих солей: $\text{FeCl}_2, \text{NaClO}_2, \text{BaCl}_2, \text{KClO}_4$?
4. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



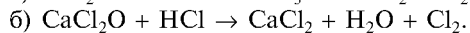
5. Напишите уравнения реакций получения хлорида цинка всеми возможными способами.

6. Напишите (не менее четырех) уравнений реакций между хлоридом меди(II) и другими возможными веществами.

7. Какой объем HCl (н.у.) выделится при взаимодействии 87,75 г NaCl со 100 мл 80%-го раствора H_2SO_4 (плотность $1,72 \text{ г/см}^3$), если реакция проводится без нагревания? Какое вещество осталось не израсходованным? (*Ответ:* 31,45 л HCl.)

8. Вычислите массовую долю (%) раствора, полученного при растворении 200 мл хлороводорода (н.у.) в 10 мл воды. (*Ответ:* 3,15 %.)

9. Для следующих окислительно-восстановительных реакций составьте полуреакции для окислителя и восстановителя и расставьте коэффициенты:



10. При взаимодействии 10 г смеси магния, меди и цинка с хлороводородной кислотой выделилось 3,36 л газа (н.у.), при взаимодействии этой же смеси с щелочью — 2,24 л газа. Определите состав (%) смеси. (Ответ: 65 % Zn, 12 % Mg, 23 % Cu.)

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать особенности строения атомов элементов главной подгруппы VI группы; свойства, способы получения и применение важнейших соединений кислорода и серы;

уметь охарактеризовать общие свойства и различия элементов подгруппы; выполнять химические опыты, подтверждающие свойства элементов и их соединений; решать расчетные и экспериментальные задачи.

8.1. Общая характеристика

К главной подгруппе VI группы Периодической системы относятся: *кислород* O, *сера* S, *селен* Se, *теллур* Te и *полоний* Po.

Структура внешнего слоя атомов элементов главной подгруппы VI группы обуславливает их неметаллические свойства (за исключением полония) с максимальной степенью окисления -2 . Эту степень окисления они проявляют в соединениях с водородом и с менее электроотрицательными неметаллами. Максимальную положительную степень окисления следует ожидать равной $+6$.

Сильнее всего неметаллические свойства выражены у кислорода и серы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами: селен образует модификации как неметаллического, так и металлического (серая форма) характера; теллур известен только в металлическом виде. Однако по своим химическим свойствам селен и теллур стоят ближе к неметаллам, хотя и могут образовывать соли с сильными кислотами.

Полоний обладает только металлическими свойствами. Так, полоний растворяется в HCl, разбавленной H_2SO_4 , тогда как сера, селен и теллур не реагируют с кислотами-неокислителями.

Свойства кислорода значительно отличаются от свойств других элементов VI группы. Свойства же S, Se, Te, Po гораздо менее различаются между собой. Если последние могут проявлять валентности IV и VI, то кислород нет, так как у атома кислорода на внешнем слое отсутствуют орбитали, которые могли бы принять участие в образовании связей (в отличие от всех остальных элементов подгруппы). Кислород, сера, селен и теллур образуют водородные соединения общей формулы H_2R , полярность молекул ослабевает в ряду от H_2O к H_2Te . За исключением воды остальные водородные соединения элементов подгруппы являются газооб-

разными; их водные растворы обладают слабыми кислотными свойствами.

Кислород и сера широко распространены в природе как в свободном виде, так и в форме многочисленных соединений. Селен и теллур встречаются гораздо реже в виде примесей селенидов и теллуридов в сульфидных рудах. Полоний встречается в минералах урана и тория как продукт радиоактивного распада.

Вопросы и задания

1. В чем сходство и различие строения внешнего электронного слоя атома кислорода и других элементов главной подгруппы VI группы?

2. Почему с увеличением заряда ядра усиливаются восстановительные свойства элементов главной подгруппы VI группы?

3. У какого атома окислительные свойства выражены сильнее: ... $3s^23p^4$ или ... $3d^{10}4s^24p^4$?

4. Напишите электронную формулу (конфигурацию) атома селена и распределите электроны по ячейкам.

5. Напишите графические формулы и определите степени окисления элементов в следующих соединениях: FeS_2 , $Na_2S_2O_3$, K_2SeO_3 , H_2TeO_4 .

6. Какое из соединений является более полярным и почему: H_2S , H_2Se ?

7. У какого элемента главной подгруппы VI группы неметаллические свойства выражены сильнее; почему?

8.2. Кислород

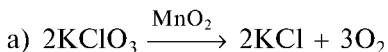
Нахождение в природе. Кислород — самый распространенный элемент. Он составляет 47,2 % массы земной коры, 20,95 % по объему или 3,15 % по массе воздуха. Входит в состав воды, горных пород, многих минералов, солей и органических веществ.

Получение. В промышленности кислород получают:

а) из жидкого воздуха (способ основан на разности температур испарения азота и кислорода);

б) очень чистый кислород получают электролизом воды.

В лабораторных условиях используют следующие способы синтеза кислорода:



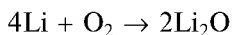
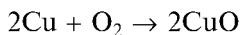
в) электролиз водных растворов щелочей.

Физические свойства. Кислород — бесцветный газ, не имеет вкуса и запаха, немного тяжелее воздуха, мало растворим в воде.

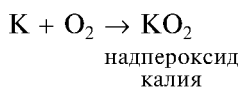
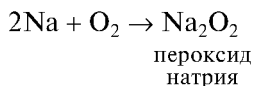
Химические свойства. До завершения внешнего энергетического уровня атому кислорода не хватает двух электронов. Принимая их, он проявляет степень окисления -2 (кроме $O^{+2}F_2^{-1}$).

Кислород способен образовывать оксиды со всеми элементами кроме гелия, неона, аргона.

Отношение к металлам. С большинством металлов кислород реагирует непосредственно; например:

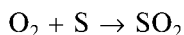
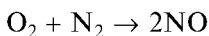


Щелочные металлы при взаимодействии с кислородом образуют пероксиды или надпероксиды (за исключением лития); например:



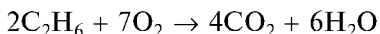
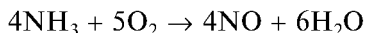
Кислород не реагирует с серебром, золотом, платиной.

Отношение к неметаллам. Кислород реагирует со многими неметаллами:



Не реагирует с галогенами.

Отношение к сложным веществам. Многие сложные вещества горят в кислороде:

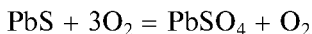


Применение. Кислород применяют для интенсификации химических процессов во многих производствах; например, при получении кислот H_2SO_4 , HNO_3 , в доменном процессе, цветной металлургии, органическом синтезе. В смеси с ацетиленом кислород используют для сварки и резки металла (температура пламени достигает более 3 000 °С). Кислород применяют также во время работы под водой, под землей и при полетах на большой высоте. Жидкий кислород в смеси с различными горючими материалами (древесной мукой, угольным порошком, клетчаткой) используют в качестве взрывчатого вещества при подрывных работах.

****Озон.** Наряду с обычным кислородом O_2 в свободном виде образуется другая аллотропная модификация — озон O_3 . Чаще всего озон получают из кислорода в условиях электрического разряда. Чистый озон выделяют в виде взрывчатой темно-синей жидкости при фракционной перегонке жидких смесей кислород — озон. Под

влиянием ультрафиолетового облучения кислорода в верхних слоях атмосферы наблюдается повышенное содержание озона, что очень важно — он предохраняет поверхность Земли от избыточного облучения ультрафиолетовыми лучами.

Обычно озон — светло-голубой газ с характерным запахом (свежести); растворимость его в воде значительно больше, чем кислорода. Озон — очень сильный окислитель; например, в атмосфере озона сульфид свинца переходит в сульфат свинца:



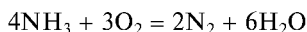
С серебром озон образует черный пероксид серебра. На холоде окисляет многие органические вещества; так, при контакте с эфиром или спиртом последние воспламеняются.

Озон используют для обеззараживания питьевой воды, для обезвреживания промышленных сточных вод.

Пример выполнения задания

Задание. Сколько литров кислорода потребуется и сколько литров азота образуется при сгорании 2 л аммиака?

Решение. Записываем уравнение реакции



По уравнению реакции газы реагируют и образуются в следующих объемных соотношениях: $V(\text{NH}_3) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) = 4 : 3 : 2$; значит, азота выделится в 2 раза меньше, чем взято аммиака, т.е. 1 л, а кислорода:

$$\begin{array}{l} 4 \cdot 22,4 \text{ л NH}_3 - 3 \cdot 22,4 \text{ л O}_2 \\ 2 \text{ л NH}_3 - x \text{ л O}_2 \end{array} \quad x = 1,5 \text{ л O}_2.$$

Следовательно, для сгорания 2 л NH_3 нужно 1,5 л O_2 , при этом выделится 1 л N_2 .

Вопросы и задания

1. В каком виде кислород встречается в природе?
2. Какую степень окисления проявляет кислород в следующих соединениях: O_2 , F_2O , HNO_3 , H_2O_2 ? Какой тип связи реализуется в молекулах этих соединений?
3. Приведите примеры способов получения кислорода в лаборатории. Для одной из приведенных реакций составьте электронную схему.
4. Рассчитайте плотность по воздуху и массу 1 л кислорода при нормальных условиях.
5. Плотность паров фосфора по воздуху равна 4,28. Из скольких атомов состоит молекула паробразного фосфора? (*Ответ:* из четырех.)
6. Сколько миллилитров воды образуется при взрыве смеси, состоящей из 1,12 л водорода и 0,8 л кислорода? Какое вещество взято в избытке и сколько его взято? (*Ответ:* 0,9 мл H_2O ; 0,24 л O_2 .)

7. При сжигании 3,1 г фосфора требуется 2,8 л кислорода (н.у.). Определите формулу полученного оксида. (*Ответ:* P_2O_5 .)

8. При окислении 5 л смеси, состоящей из хлора и азота, образовалось 2,24 л оксида. Определите массовую долю (%) веществ в смеси. (*Ответ:* 22,4 % N_2 и 77,6 % Cl_2 .)

9. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать кислород: NO , CH_4 , K , Fe , Cl_2 , N_2 , Au , SO_2 ? Составьте уравнения возможных реакций.

10. Сколько литров (н.у.) кислорода выделяется при электролизе 200 мл 20%-го раствора Na_2SO_4 (плотность $1,14 \text{ г/см}^3$)? (*Ответ:* 7,07 л.)

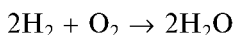
8.3. Вода (оксид водорода)

Нахождение в природе. Вода H_2O является одним из самых распространенных веществ в природе. Она покрывает около $\frac{3}{4}$ всей земной поверхности. Почти 60 % воды находится в океанах и морях. Пресная вода составляет только 2 % воды океанов и морей. Главная масса ее находится во льдах Антарктики и других континентов. Вода входит в состав почвы и атмосферы, содержится в растениях и животных, в минеральных и горных породах. Она является одним из самых необходимых веществ для всех живых организмов.

Получение. Вода, взятая из любого природного источника, всегда содержит много примесей. Даже дождевая вода — наиболее чистая из природных вод — содержит в среднем 35 мг/л твердых примесей.

Питьевая вода не должна содержать химически вредных веществ (ядов), болезнетворных бактерий и вирусов. Чистая питьевая вода в городах производится на водоочистительных станциях. В некоторых отраслях техники нужна вода, в которой нет растворимых примесей. Такую воду получают путем дистилляции (перегонки) и называют дистиллированной. При дистилляции путем нагревания воду переводят в парообразное состояние (соли остаются в растворе). При охлаждении пар переходит в жидкое состояние, конденсируется и получается дистиллированная вода.

Воду можно синтезировать, если через смесь 2 объемов водорода и 1 объема кислорода пропустить электрический разряд:



Физические свойства. При обычных условиях вода — прозрачная бесцветная жидкость (в толстых слоях имеет голубовато-зеленый цвет). При охлаждении до 0°C вода переходит в твердое состояние — лед, при этом происходит резкое увеличение (почти на 10 %) ее объема, поэтому лед легче воды и может плавать.

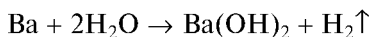
Слой льда на поверхности воды защищает водоемы от полного промерзания и благодаря этому сохраняются условия для суще-

ствования всей флоры и фауны озер, рек и морей. При температуре 100 °С и атмосферном давлении вода кипит и переходит в пар. Чистая вода почти не проводит электрический ток. Она имеет наибольшую из всех жидкостей и твердых веществ удельную теплоемкость. (*Удельной теплоемкостью* называют количество теплоты (Дж), которое потребуется для нагревания 1 г вещества на 1 градус.)

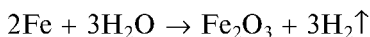
Химические свойства. Вода — термически устойчивое (прочное) вещество. Распад на водород и кислород становится заметным лишь при температуре 1 000 °С. При 2 000 °С и атмосферном давлении распад на кислород и водород составляет всего 1,9 %. Полный распад воды на водород и кислород происходит при температуре ~4 000 °С по уравнению



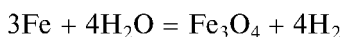
Отношение к металлам. Вода легко реагирует с щелочными и щелочноземельными металлами при обычной температуре с выделением водорода и образованием щелочи:



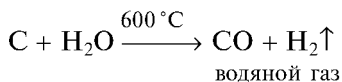
Другие менее активные металлы реагируют только с парами воды при нагревании и образуют оксиды и водород:



Точнее, процесс происходит по уравнению

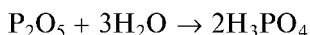
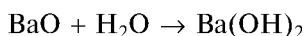


Отношение к неметаллам. Если пропустить водяной пар через раскаленный уголь, образуется *водяной газ*, который состоит из оксида углерода(II) и водорода:



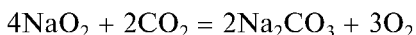
Водяной газ используют как топливо (при сгорании 1 м³ водяного газа выделяется 11 732 кДж/м³). Из водяного газа в технике иногда получают водород.

Отношение к сложным веществам. Вода реагирует со многими оксидами металлов и неметаллов с образованием оснований и кислот; например:



Вода вступает в реакции со многими веществами (солями, жирами, эфирами, белками, сахарами и др.) — реакции гидролиза; например:

При взаимодействии Na_2O_2 с кислородом при температуре 500°C и давлении 300 атм образуется надпероксид (супероксид). Ион O_2^- имеет один неспаренный электрон. Надпероксиды — сильнейшие окислители. Реакция NaO_2 с CO_2 широко применяется для регенерации O_2 в замкнутых системах, например в подводных лодках, космических кораблях:



Примеры выполнения заданий

Задание 1. С какими из перечисленных веществ вода вступает во взаимодействие: CO , SO_2 , CaO , SiO_2 , Cl_2 , Fe , F_2 ?

Решение. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$ нет реакции, так как CO — безразличный оксид;

$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3$ — образуется слабая кислота, так как SO_2 — кислотный оксид;

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ — основной оксид CaO образован щелочноземельным металлом;

$\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$ нет реакции, хотя это и кислотный оксид;

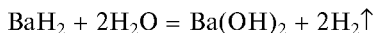
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ — образуется две кислоты (HClO — слабая и распадается на HCl и $[\text{O}]$);

$2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$ — фтор является сильнейшим окислителем и разлагает воду;

$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O(пар)} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ — железо реагирует с парами воды, образуется смешанный оксид $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$.

Задание 2. При взаимодействии 13,9 г гидрида бария с 60 мл воды образовалась щелочь и выделился газ. Определите массовую долю (%) щелочи и объем (н.у.) выделившегося газа.

Решение. Запишем уравнение реакции



Согласно уравнению реакции имеем: $m(\text{BaH}_2) = 139$ г, $m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \cdot 2$ г, $m(\text{Ba(OH)}_2) = 171$ г, $V(\text{H}_2) = 2 \cdot 22,4$ л.

Сопоставляя приведенные данные с молярными массами веществ, видим, что вода не вся вступила в реакцию:

на 139 г BaH_2	приходится 36 г H_2O	
на 13,9 г BaH_2	—	x г H_2O $x = 3,6$ г.

Следовательно, расчет массы Ba(OH)_2 и H_2 проводим по тому веществу, которое взято с недостатком, т.е. по BaH_2 :

на 139 г BaH_2	приходится 171 г Ba(OH)_2	
на 13,9 г BaH_2	—	x г Ba(OH)_2 $x = 17,1$ г Ba(OH)_2 ;

на 139 г BaH_2	приходится $2 \cdot 22,4$ л H_2	
на 13,9 г BaH_2	—	x л H_2 $x = 4,48$ л (или 0,4 г) H_2 .

Тогда

$$m_1(\text{раствора}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Ba(OH)}_2) - m(\text{H}_2);$$

$$m_1 = 60 \text{ г} + 17,1 \text{ г} - 0,4 \text{ г} = 76,7 \text{ г};$$

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% ; \quad \omega(\text{Ba}(\text{OH})_2) = \frac{17,1 \text{ г}}{76,7 \text{ г}} 100 \% = 22,3 \%$$

Следовательно, массовая доля $\text{Ba}(\text{OH})_2$ равна 22,3 %; объем водорода 4,48 л.

Вопросы и задания

1. Как используют воду в химической промышленности?
2. Почему проблема охраны водных ресурсов стала в настоящее время особенно актуальной?
3. С какими из следующих веществ вода вступает во взаимодействие: Na, Fe_2O_3 , BaO, CH_4 , SiO, Br_2 ? Напишите уравнения реакций.
4. Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной формах следующих солей: ZnSO_4 , Na_2S , CH_3COOK , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, AlCl_3 .
5. К 200 мл 27%-го раствора KOH (плотность $1,25 \text{ г/см}^3$) прибавили 1 л воды. Определите массовую долю (%) полученного раствора. (Ответ: 5,4 %.)
6. В 273,6 мл воды растворили 20 г смеси кальция и оксида кальция, при этом выделилось 4,48 л газа (н.у.). Определите массовую долю (%) веществ в смеси. (Ответ: 40 % Ca, 60 % CaO.)
7. Сколько литров (н.у.) водорода выделяется при разложении 1 кг воды? (Ответ: $1,25 \text{ м}^3$.)

8.4. Сера

Нахождение в природе. В природе сера находится в самородном состоянии. В виде соединений сера содержится в различных рудах: в сульфидах FeS_2 , PbS, ZnS, HgS; сульфатах CaSO_4 , BaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

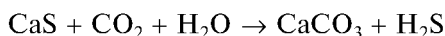
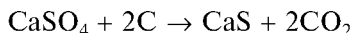
Сера также входит в состав животных и растительных организмов, содержится в газах (SO_2 , H_2S), нефти, природных углях.

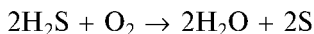
Получение. 1. Серу добывают по методу Фраша: в буровые скважины под давлением подают перегретую (150°C) воду, расплавляющую серу под землей, после чего расплав поднимается на поверхность под давлением горячего воздуха.

2. Серу получают из сероводорода:

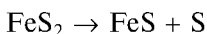


3. Серу выделяют из гипса в три стадии:





4. Важным источником серы является FeS_2 — пирит или железный колчедан:



Все эти методы получения серы применяют в промышленности.

Физические свойства. Сера — твердое кристаллическое вещество желтого цвета. В воде практически не растворяется, но хорошо растворяется в сероуглероде, бензоле, анилине. Плохо проводит теплоту и электрический ток.

Для серы характерно несколько аллотропных модификаций: ромбическая (α) и моноклинная (β).

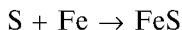
При испарении анилина, сероуглерода, бензола сера выделяется из раствора в виде прозрачных желтых кристаллов в форме ромба (октаэдра). Такая сера называется ромбической (наиболее устойчивая модификация серы). Природная сера имеет ромбическую модификацию.

При медленном охлаждении расплавленной серы образуется моноклинная сера (длинные темно-желтые игольчатые кристаллы).

Если сильно нагретую расплавленную серу выливать тонкой струей в холодную воду, то образуется пластическая сера (аморфное видоизменение).

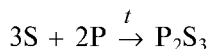
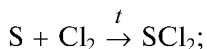
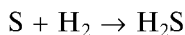
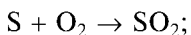
Химические свойства. Сера расположена в Периодической системе в VI группе. До завершения октета атому серы не хватает двух электронов, поэтому при взаимодействии с металлами и менее активными неметаллами сера приобретает степень окисления -2 , в кислородных соединениях сера может иметь степень окисления $+2$, $+4$, $+6$.

Отношение к металлам. При нагревании сера реагирует со многими металлами:

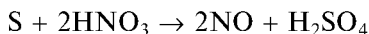
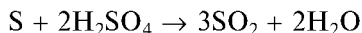


Не реагирует с платиной, золотом, иридием.

Отношение к неметаллам. При нагревании сера реагирует с неметаллами (за исключением азота):



Отношение к сложным веществам. Сера реагирует с кислотами-окислителями:

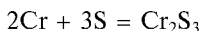


Применение. Серу применяют для получения серной кислоты, пороха, для вулканизации каучука. Серу используют для борьбы с вредителями виноградника и хлопчатника, в медицине — для лечения кожных болезней.

Пример выполнения задания

Задание. Сколько граммов сульфида хрома(III) образуется в результате взаимодействия 12 г хрома с 9,6 г серы? Какое вещество и в каком количестве взято в избытке?

Решение. Окисление хрома проходит согласно уравнению



Предположим, что в реакцию вступил весь хром:

на 104 г Cr	приходится	96 г S		
на 12 г Cr	—	x г S	x = 11,07 г.	

Поскольку первоначально в реакцию было введено 9,6 г серы, следовательно, хром был взят в избытке. Истинная масса хрома, вступившего в реакцию, составит

на 104 г Cr	израсходовано	96 г S		
на x г Cr	—	9,6 г S	x = 10,4 г Cr.	

Не вступило в реакцию $12 - 10,4 = 1,6$ г Cr.

Расчет на получение сульфида хрома(III) проводим по веществу, взятому в недостатке, т.е. на 9,6 г S (или на 10,4 г Cr):

на 96 г S	приходится	200 г Cr ₂ S ₃		
на 9,6 г S	—	x г Cr ₂ S ₃	x = 20 г	

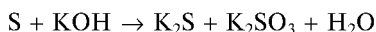
или

на 104 г Cr	приходится	200 г Cr ₂ S ₃		
на 0,4 г Cr	—	x г Cr ₂ S ₃	x = 20 г.	

Таким образом, в результате реакции получено 20 г Cr₂S₃; 1,6 г хрома осталось не израсходованным.

Вопросы и задания

1. Напишите электронную формулу атома серы и распределите электроны по ячейкам.
2. Какие аллотропные модификации характерны для серы?
3. Приведите несколько примеров химических реакций получения серы.
4. Для следующей реакции диспропорционирования напишите полуреакции для окислителя и восстановителя и расставьте коэффициенты:



5. Приведите примеры реакций, в которых сера проявляет: а) окислительные свойства; б) восстановительные свойства.

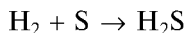
6. Напишите математические выражения для скоростей следующих реакций: а) $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$; б) $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$.

8.5. Водородные соединения серы

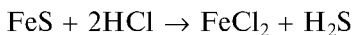
Сероводород H_2S в свободном состоянии входит в состав вулканических газов, находится в воде многих минеральных источников, а также образуется в результате разложения (гниения) органических веществ.

Сероводород получают несколькими способами:

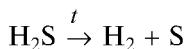
а) взаимодействием водорода и серы (синтетический метод):



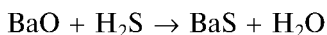
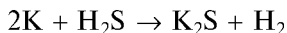
б) действием соляной кислоты на сульфид железа(II):



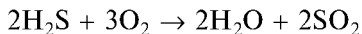
Сероводород является устойчивым соединением, однако при нагревании выше 350°C распадается на водород и серу:



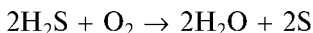
В присутствии влаги сероводород реагирует с большинством металлов и со многими оксидами, образуя соответствующие сульфиды:



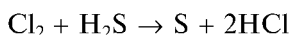
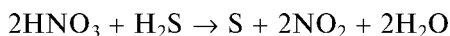
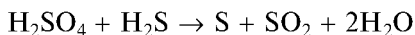
В избытке кислорода сероводород сгорает с образованием оксида серы(IV):



при недостатке кислорода образуется сера:



Сероводород является сильным восстановителем. Он реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, галогенами, образуя свободную серу:

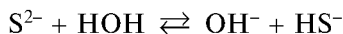
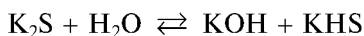


Сероводород — бесцветный газ с характерным неприятным запахом, хорошо растворяется в воде, очень ядовит. Отравляющее

действие сероводорода объясняется его способностью связывать железо гемоглобина крови в сульфид железа(II) FeS. Противоядием при отравлении сероводородом служит вдыхание чистого воздуха. Водный раствор сероводорода называют *сероводородной кислотой*.

Сероводородная кислота — слабая; при длительном хранении мутнеет, так как окисляется кислородом воздуха с выделением серы. Как кислота двухосновная, образует два ряда солей: нормальные (средние) — сульфиды и кислые — гидросульфиды.

Все кислые соли легко растворяются в воде. Из нормальных солей легко растворяются сульфиды щелочных металлов. Их растворы имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:



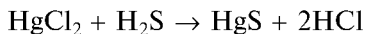
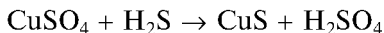
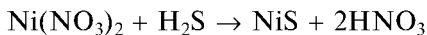
Сульфиды щелочноземельных металлов в воде не растворяются (за исключением BaS), а гидролизуются:



Образующийся гидросульфид кальция переходит в раствор. Вследствие сильного гидролиза сульфидов трехвалентных металлов их нельзя получить из водных растворов. Так, сульфиды Al_2S_3 и Cr_2S_3 полностью гидролизуются с образованием соответствующих гидроксидов и сероводорода:

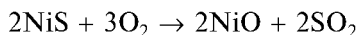


Сульфиды остальных металлов в воде нерастворимы, а некоторые не растворяются и в разбавленных кислотах. Такие сульфиды можно получить действием сероводорода на раствор соли соответствующего металла, например:



Сульфид меди(II) CuS, а также сульфиды SnS, CaS, Bi_2S_3 не растворяются в разбавленной хлороводородной кислоте, но растворяются в азотной. Сульфид HgS не растворяется в HCl и HNO_3 . На этом свойстве основано применение сероводорода в аналитической химии для обнаружения различных групп катионов.

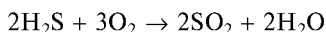
При нагревании сульфиды взаимодействуют с кислородом:



Пример выполнения задания

Задание. Оксид серы(IV), полученный при сжигании 179,2 л сероводорода, пропущен через 2 л 25%-го раствора гидроксида натрия (плотность 1,28 г/см³). Каков состав образовавшейся соли и какова ее массовая доля (%)?

Решение. 1. Окисление сероводорода кислородом проходит по уравнению

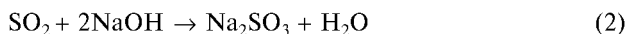
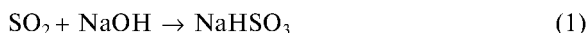


т.е. на 2 объема H₂S приходится 2 объема SO₂; следовательно, получится 179,2 л или 512 г SO₂.

2. Определяем массу щелочи, введенной в реакцию:

$$m = \frac{\omega m_1}{100 \%}; \quad m(\text{NaOH}) = \frac{25 \cdot 2\,000 \cdot 1,28}{100} = 640 \text{ г.}$$

3. Взаимодействие SO₂ с NaOH может проходить с образованием кислой или средней соли:



4. Чтобы решить вопрос об образовании той или иной соли, нужно сопоставить массы вступивших в реакцию веществ.

Проводим расчет по уравнению реакции (1):

на 64 г	SO ₂	приходится	40 г	NaOH	
на 512 г	SO ₂	—	x г	NaOH	x = 320 г.

Следовательно, не весь NaOH вступил в реакцию.

Проводим расчет по уравнению реакции (2):

на 64 г	SO ₂	приходится	80 г	NaOH	
на 512 г	SO ₂	—	x г	NaOH	x = 640 г.

Следовательно, оба вещества полностью вступили в реакцию.

5. Массу средней соли находим из соотношения:

на 64 г	SO ₂	приходится	126 г	Na ₂ SO ₃	
на 512 г	SO ₂	—	x г	Na ₂ SO ₃	x = 1 008 г.

6. Определяем массовую долю (%) Na₂SO₃ в растворе:

$$m(\text{раствора}) = m(\text{раствора NaOH}) + m(\text{SO}_2) = (2\,000 \cdot 1,28) \text{ г} + 512 \text{ г} = 3\,072 \text{ г};$$

$$\omega = \frac{m_1}{m} 100 \% ; \quad \omega(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{1\,008 \text{ г}}{3\,072 \text{ г}} 100 \% = 32,8 \%,$$

Таким образом, образовалась средняя соль с массовой долей 32,8%.

Вопросы и задания

1. Какие водородные соединения образует сера? Как их получают в лаборатории?

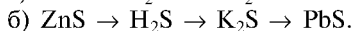
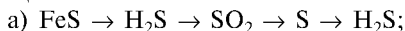
2. Можно ли собрать сероводород: а) над водой; б) над щелочью калия; в) над серной кислотой?

3. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать сероводород: SnCl_2 , ZnSO_4 , KNO_3 , NH_4OH , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$?

4. Почему сероводород не осаждает сульфид марганца(II), но осаждает сульфид меди(II) из CuSO_4 ? Напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах.

5. Почему сульфид Cr_2S_3 нельзя синтезировать реакцией обмена в водном растворе? Как получить Cr_2S_3 ?

6. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



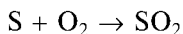
7. Составьте уравнение полного гидролиза сульфида аммония в молекулярной и ионной формах.

8. В 111,5 мл воды растворено 5,6 л сероводорода. Какова массовая доля (%) сероводорода в полученном растворе? (Ответ: 7%.)

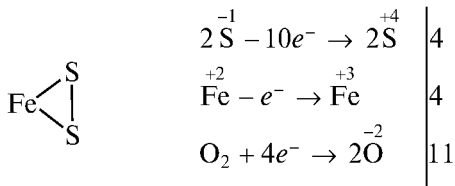
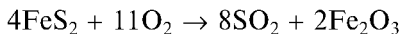
8.6. Кислородные соединения серы

Соединения серы(IV). Оксид серы(IV) SO_2 в промышленности получают:

а) при горении серы в кислороде:



б) при обжиге пирита:



в) путем использования отходящих газов цветной металлургии и серосодержащих газов нефтеперерабатывающей промышленности.

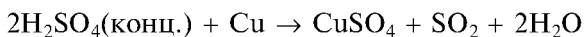
В настоящее время более одной трети всей серной кислоты вырабатывается на предприятиях цветной и черной металлургии и нефтеперерабатывающих заводах, что позволяет получать самую дешевую кислоту и уменьшить загрязнение воздушного бассейна.

В лаборатории оксид серы(IV) SO_2 получают:

а) из солей сернистой кислоты

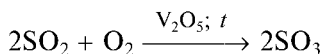


б) путем восстановления горячей концентрированной серной кислоты медью, углем или серой:

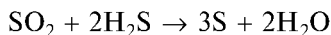


Оксид SO_2 кислотный. Проявляет все свойства кислотных оксидов, т.е. реагирует с основными оксидами, щелочами, водой.

Оксид серы(IV) может проявлять восстановительные свойства



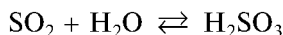
и окислительные свойства



Оксид SO_2 — бесцветный негорючий газ с резким запахом; хорошо растворяется в воде. Водные растворы имеют кислую реакцию, так как образуется сернистая кислота H_2SO_3 .

Оксид серы(IV) применяют в основном для производства серной кислоты. В качестве обесцвечивающего средства используют в текстильной и сахарной промышленности. На дезинфицирующем свойстве основано применение его в пищевой промышленности (окуривание винных бочек). Жидкий SO_2 используют как растворитель при очистке нефти.

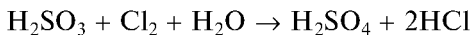
Сернистая кислота H_2SO_3 может быть получена при взаимодействии оксида серы(IV) с водой:



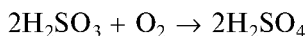
Это кислота средней силы; она неустойчива, существует только в водном растворе. При нагревании раствора оксид SO_2 полностью улетучивается.

Для сернистой кислоты характерны все свойства кислот, т.е. способность реагировать с металлами, оксидами металлов, основаниями и солями. Кроме того, для нее характерны восстановительные свойства.

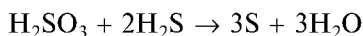
Очень быстро происходит окисление H_2SO_3 при действии таких окислителей, как KMnO_4 , Cl_2 , Br_2 :



Значительно медленнее идет окисление сернистой кислоты кислородом воздуха:

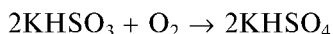
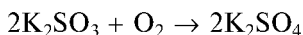


Кислота H_2SO_3 может проявлять и окислительные свойства:

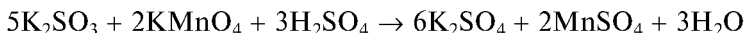


Сернистая кислота как двухосновная образует два ряда солей: средние (*сульфиты*) и кислые (*гидросульфиты*).

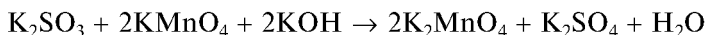
Из средних солей хорошо растворимы только сульфиты щелочных металлов и аммония. Растворы их имеют щелочную реакцию. Все гидросульфиты также хорошо растворяются в воде, растворы их имеют слабокислую реакцию. Сульфиты и гидросульфиты в водном растворе легко окисляются до сульфатов и гидросульфатов:



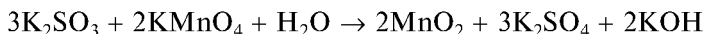
В присутствии галогенов, перманганата калия, хроматов это окисление идет мгновенно:



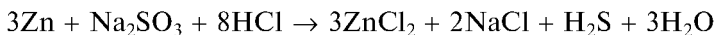
Окисление сульфитов может происходить не только в кислой, но и в щелочной среде:



и в нейтральной среде:



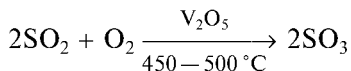
Сульфиты не только окисляются, но могут легко восстанавливаться. Так, металлический цинк или магний в кислой среде восстанавливают ион SO_3^{2-} до S^{2-} :



Получают сульфиты общими способами, характерными для солей.

Сульфиты натрия и калия применяют в фотографии, в текстильной промышленности, сернистую кислоту — для обесцвечивания многих красок, отбеливания шерсти, шелка, соломы.

Соединения серы(VI). Оксид серы(VI) SO_3 в промышленности получают каталитическим окислением SO_2 кислородом воздуха. В настоящее время в качестве катализатора применяют оксид ванадия(V) V_2O_5 или ванадат серебра AgVO_3 , процесс ведут в контактном аппарате при температуре 450—500 °С:



Оксид SO_3 — кислотный, проявляет все свойства кислотного оксида, т. е. взаимодействует с основными оксидами, щелочами и водой.

Оксид серы(VI) SO_3 — бесцветная жидкость, кристаллизующаяся при температуре около 17 °С; сильно гигроскопичная, вследствие чего дымит на воздухе; с водой смешивается в любых

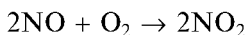
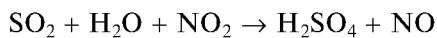
соотношениях, образуя серную кислоту. Если растворять SO_3 в серной кислоте, то образуется *олеум*, содержащий от 18 до 60 % SO_3 .

В основном SO_3 применяют для производства серной кислоты.

Серная кислота H_2SO_4 является важнейшим и широко используемым соединением серы.

Производство серной кислоты заключается во взаимодействии SO_2 и кислорода. Образующийся SO_3 затем поглощают водой и получают серную кислоту. В зависимости от способа окисления SO_2 серную кислоту получают двумя методами: нитрозным и контактным.

По *нитрозному методу* для окисления SO_2 используют оксиды азота. Этот процесс может быть описан следующими уравнениями:



Из первого уравнения видно, что NO_2 является окислителем для SO_2 . Образующийся оксид азота(II) при взаимодействии с кислородом вновь дает оксид азота(IV), который снова можно использовать для окисления SO_2 . Таким образом, оксид азота(II) является только переносчиком кислорода, который сам непосредственно не может окислить SO_2 в SO_3 .

Нитрозным методом получают загрязненный различными примесями 75—80%-й раствор серной кислоты, который используют для производства минеральных удобрений (сульфата аммония, суперфосфата).

Более чистую и более концентрированную серную кислоту получают контактным методом.

Производство серной кислоты *контактным методом* заключается в том, что процесс окисления SO_2 в SO_3 происходит в контактных аппаратах с катализатором.

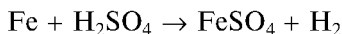
Полученный контактным методом SO_3 нельзя поглотить водой, так как вода с SO_3 образует туман в виде мельчайших капелек серной кислоты, который очень трудно сконденсировать. Поэтому выходящий из контактных аппаратов газообразный SO_3 пропускают через концентрированную (98 %) серную кислоту. В результате получают более концентрированную дымящую серную кислоту (или олеум). Раствор SO_3 в безводной серной кислоте отвечает общей формуле $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$, где x — величина переменная, так как серная кислота растворяет SO_3 в любых соотношениях. Чаще всего олеум выпускают с концентрацией свободного оксида серы(VI) от 18 до 25 %; производят и более концентрированный (до 60 % свободного SO_3) олеум. Разбавляя олеум водой, можно получить серную кислоту любой концентрации.

Самую дешевую серную кислоту получают в результате использования отходящих газов нефтеперерабатывающих предприятий и

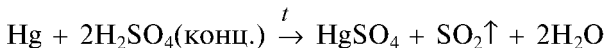
заводов цветной металлургии, к тому же это снижает загрязнение воздушного бассейна.

Серная кислота сильная, нелетучая, для нее характерны все свойства кислот.

Разбавленная серная кислота взаимодействует со всеми металлами, расположенными в ряду напряжений до водорода (кроме Pb). Образуются соответствующие сульфаты и выделяется водород:

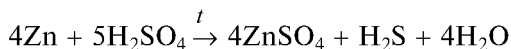


Концентрированная серная кислота при нагревании может реагировать и с металлами, стоящими в ряду активности после водорода (кроме Au и Pt), при этом выделяется оксид серы(IV):



Железо и алюминий холодной концентрированной серной кислотой пассивирует, т. е. на поверхности металла образуются трудно проницаемые оксидные пленки, стойкие к кислоте; в горячей кислоте железо и алюминий растворяются.

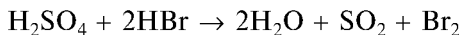
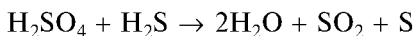
Наиболее сильными восстановителями серная кислота может быть восстановлена до S и даже до H_2S :



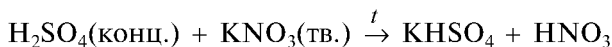
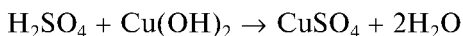
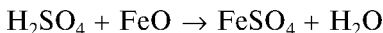
Может восстанавливаться концентрированная серная кислота некоторыми неметаллами:



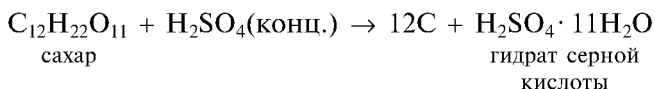
Окислительные свойства концентрированной серной кислоты проявляет и по отношению к сложным веществам:



Реагирует серная кислота с оксидами металлов, основаниями и солями летучих кислот:



От многих органических веществ серная кислота может отнимать водород и кислород в виде воды, при этом происходит обугливание органического вещества:



Концентрированная 96%-я серная кислота (купоросное масло) плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ представляет собой бесцветную тяжелую маслянистую жидкость; сильно поглощает влагу. При растворении в воде происходит разогревание смеси за счет образования гидратов серной кислоты. Поэтому для приготовления разбавленных растворов H_2SO_4 из концентрированных нужно более тяжелую серную кислоту приливать в воду, а не наоборот.

Концентрированная серная кислота способна разрушать ткани и кожу, поэтому при ожогах серной кислотой следует немедленно промыть обожженное место большим объемом воды или раствором соды.

Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности. Наиболее широкое применение она нашла в производстве минеральных удобрений, многих других кислот, сульфатов (натрия, аммония, меди, алюминия), для очистки нефтепродуктов, в различных областях органического синтеза (взрывчатые и лекарственные вещества, красители, пластмассы, искусственные волокна, гербициды), для заливки аккумуляторов и т. д.

Серная кислота образует два типа солей: средние, или нормальные (*сульфаты*), и кислые (*гидросульфаты*).

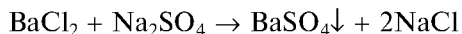
Большинство сульфатов легко растворяется в воде; мало растворяется CaSO_4 , еще меньше PbSO_4 и практически нерастворим BaSO_4 .

Растворимые сульфаты кристаллизуются с различным числом молекул кристаллизационной воды. Так, сульфаты Mg, Mn, Fe, Ni, Co, Zn кристаллизуются с семью молекулами воды, сульфат меди — с пятью. Все они имеют техническое название *купоросы*.

Только труднорастворимые и нерастворимые сульфаты (PbSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4) выделяются без кристаллизационной воды.

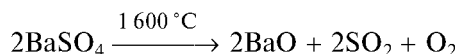
Сульфат бария BaSO_4 практически нерастворим не только в воде, но и в кислотах. На этом свойстве основано применение его в медицине.

Из водных растворов сульфат бария осаждается путем добавления серной кислоты или ее солей к растворимым солям бария. Специфическим реактивом на сульфат-ион является хлорид бария:

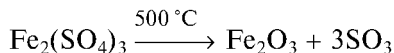
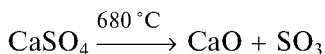


Таким образом, растворимые соли бария являются реактивом на ионы SO_4^{2-} .

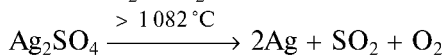
При нагревании сульфаты ведут себя по-разному. Сульфаты щелочных металлов не разлагаются, щелочноземельных — разлагаются при очень высокой температуре (при температуре красного каления):



Значительно легче разлагаются сульфаты тяжелых двухвалентных металлов, еще легче — сульфаты трехвалентных металлов:

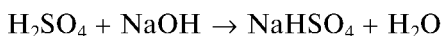
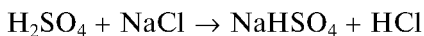


При разложении сульфатов благородных металлов вместо оксидов получается свободный металл, а вместо SO_3 образуются продукты его распада SO_2 и O_2 :



Растворимые сульфаты имеют все свойства солей: взаимодействуют с металлами, гидроксидами, некоторыми кислотами, солями.

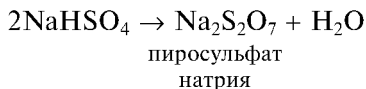
Гидросульфаты известны только для щелочных металлов. Они образуются в том случае, если серная кислота вступает в реакцию с другими веществами в избыточном количестве:



или при смешивании эквивалентных количеств сульфата и серной кислоты:



Гидросульфаты щелочных металлов хорошо растворяются в воде, плавятся при небольших температурах (180°C для NaHSO_4 и 210°C для KHSO_4); нагретые выше температуры плавления, они превращаются в пиросульфаты:



последние при температуре около 600°C разлагаются:



Соли серной кислоты находят широкое применение:

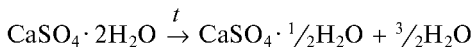
- сульфат железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — для борьбы с вредителями растений, в производстве черных чернил и минеральных красок;
- сульфат цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — для пропитки древесины, предотвращающей гниение, в производстве красок, медицине;
- сульфат меди(II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — в гальванопластике при рафинировании (очистке) меди, для протравливания семян перед посевом, для получения минеральных красок;

- калий-хром сульфат $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, калий-алюминий сульфат $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, называемые *квасцами*, — используются при дублении кожи и в производстве красок;
- сульфат кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) — в строительном деле, в скульптуре, медицине;
- сульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — в производстве соды, стекла, красильном деле, медицине;
- сульфат калия $K_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — в производстве стекла, в качестве удобрения;
- сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — для отделки тканей, при дублении кожи, в качестве слабительного средства в медицине.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. При обжиге природного гипса массой 344 г был получен алебастр массой 232 г. Определите массовую долю (%) выхода алебастра.

Решение. При нагревании гипса до $150-170^\circ C$ происходит частичная дегидратация с образованием жженого гипса или алебастра:



По уравнению реакции имеем

$$m(CaSO_4 \cdot 2H_2O) = 172 \text{ г}; \quad m(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O) = 145 \text{ г};$$

гипс алебастр

на 172 г гипса	приходится	145 г алебастра
на 344 г гипса	—	x г алебастра

значит, $x = 290$ г алебастра при условии 100%-го использования гипса.

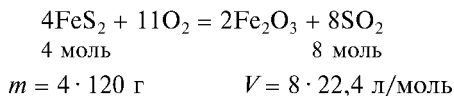
Массовая доля выхода алебастра составит:

$$\begin{array}{l} 290 \text{ г} \quad \text{—} \quad 100 \% \\ 232 \text{ г} \quad \text{—} \quad x \% \quad \quad x = 80 \% \end{array}$$

Таким образом, массовая доля выхода алебастра 80 %.

Задание 2. Сколько литров SO_2 образуется при обжиге 24 г железного колчедана (железный колчедан взят без примесей)? Сколько литров воздуха было затрачено для обжига? Какова массовая доля (%) серной кислоты, которая получена растворением оксида серы(VI), образовавшегося при окислении всего оксида серы(IV), в 28,44 мл 20%-й серной кислоты (плотность $1,143 \text{ г/см}^3$)?

Решение. 1. Рассчитаем объем SO_2 , который образуется при обжиге 24 г железного колчедана:



из $4 \cdot 120$ г FeS_2 образуется $8 \cdot 22,4$ л SO_2

из 24 г FeS_2 — x л SO_2 $x = 8,96$ л (или 25,6 г) SO_2 ;

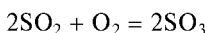
$$\begin{array}{rcl} 64 \text{ г SO}_2 & - & 22,4 \text{ л} \\ x \text{ г SO}_2 & - & 8,96 \text{ л} \end{array} \quad x = 25,6 \text{ г SO}_2.$$

2. Определим объем кислорода, затраченный на обжиг железного колчедана:

$$\begin{array}{rcl} 4 \cdot 120 \text{ г FeS}_2 & - & 11 \cdot 22,4 \text{ л O}_2 \\ 24 \text{ г FeS}_2 & - & y \text{ л O}_2 \end{array} \quad y = 12,32 \text{ л}.$$

В воздухе содержится 21 % O₂. Значит, воздуха для обжига нужно взять в 5 раз больше, чем кислорода, т.е. 61,6 л.

3. Рассчитаем массу оксида серы(VI), который образуется из 8,96 л SO₂:

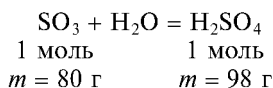


$$\begin{array}{rcl} \text{из } 2 \cdot 22,4 \text{ л SO}_2 & \text{образуется} & 2 \cdot 80 \text{ г SO}_3 \\ \text{из } 8,96 \text{ л SO}_2 & - & z \text{ г SO}_3 \end{array} \quad z = 32 \text{ г}.$$

4. Определяем массу серной кислоты в 28,44 мл 20%-й серной кислоты:

$$m = \frac{\omega m_1}{100 \%}; \quad m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{20 \cdot (28,44 \cdot 1,143)}{100} = 6,5 \text{ г}.$$

5. Оксид серы(VI) реагирует с водой по уравнению



$$\begin{array}{rcl} 80 \text{ г SO}_3 & - & 98 \text{ г H}_2\text{SO}_4 \\ 32 \text{ г SO}_3 & - & x \text{ г H}_2\text{SO}_4 \end{array} \quad x = 39,2 \text{ г}.$$

6. Определяем массу всего раствора после растворения в кислоте оксида серы(VI):

$$(28,44 \cdot 1,143) \text{ г} + 32 \text{ г} = 64,5 \text{ г},$$

масса содержащейся в растворе кислоты равна:

$$6,5 \text{ г} + 39,2 \text{ г} = 45,7 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

7. Вычисляем массовую долю (%) серной кислоты в растворе:

$$\omega = \frac{m}{m_1} \cdot 100 \% ; \quad \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{45,7 \cdot 100 \%}{64,5 \text{ г}} = 70,8 \%.$$

Следовательно, массовая доля H₂SO₄ равна 70,8 %; объем образовавшегося SO₂ равен 8,96 л; объем затраченного воздуха составил 61,6 л.

Вопросы и задания

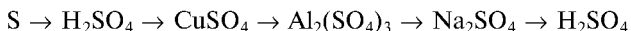
1. Классифицируйте следующие соли: KAl(SO₄)₂, (FeOH)₂SO₃, NaHSO₄, Cr₂(SO₄)₃. Определите степени окисления элементов; назовите соли.

2. Какие процессы проходят на катоде и аноде при электролизе (анод нерастворимый) водных растворов солей: HgSO_4 , ZnSO_4 ?

3. Какие газы образуются при разложении CaSO_4 , HgSO_4 ?

4. Какие из перечисленных солей будут подвергаться гидролизу: ZnSO_4 , K_2SO_4 , Na_2SO_3 ? Напишите уравнение первой стадии гидролиза в молекулярной и ионной формах.

5. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



6. Напишите уравнения реакций растворения натрия, цинка, ртути в разбавленной и концентрированной серной кислоте.

7. Как изменится скорость реакции между оксидом серы(IV) и кислородом, если концентрация их будет увеличена в 2 раза? (*Ответ:* увеличится в 8 раз.)

8. При сжигании 125,6 г смеси пирита и сульфида цинка образовалось 35,84 л (н.у.) SO_2 . Определите состав (%) смеси. (*Ответ:* 61,7 % ZnS , 38,3 % FeS_2 .)

9. Сколько литров и какого газа выделится при растворении 5,4 г серебра в 98%-й серной кислоте (плотность 1,84 г/см³)? Сколько миллилитров кислоты при этом израсходуется? (*Ответ:* 0,56 л; 2,72 мл H_2SO_4 .)

10. Какое количество оксида серы(VI) нужно растворить в 10 г 96%-го раствора серной кислоты для получения 100%-й серной кислоты? (*Ответ:* 1,78 г.)

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать состав, свойства, способы получения и применение важнейших соединений элементов главной подгруппы V группы; применение солей азотной и фосфорной кислот в качестве ценнейших удобрений и их строгие дозировки, особенности свойств азотной кислоты и ее солей;

уметь охарактеризовать общие свойства элементов подгруппы, составлять химические уравнения, подтверждающие свойства простых веществ и их соединений.

*9.1. Общая характеристика

Главная подгруппа V группы Периодической системы включает пять элементов — *азот* N, *фосфор* P, *мышьяк* As, *сурьму* Sb и *висмут* Bi.

Первые два элемента — азот и фосфор — типичные неметаллы, мышьяк и сурьма занимают промежуточное положение, висмут — металл.

Азот способен образовывать устойчивые двухатомные молекулы N_2 . Для фосфора, мышьяка, сурьмы известны тетраэдрические структуры P_4 , As_4 , Sb_4 и обычные формы для As и Sb. Для висмута характерно только металлическое состояние.

На внешнем слое у всех этих элементов пять электронов; следовательно, до завершения восьмиэлектронного слоя им недостает трех электронов. Все эти элементы, присоединяя три электрона, способны достроить внешний слой. Так, в соединениях с водородом эти элементы исключительно трехвалентны, однако электроотрицательность элементов подгруппы уменьшается с увеличением порядкового номера.

Может происходить и отдача электронов атомами этих элементов. В своих кислородных соединениях они максимально пятивалентны. Валентность V, а также III они проявляют в отношении галогенов, кроме иода, и серы.

Все гидроксиды, образуемые элементами главной подгруппы, в пятивалентном состоянии имеют характер кислот, сила которых в пределах подгруппы падает. Так, HNO_3 — сильная кислота, H_3PO_4 — кислота средней силы, H_3AsO_4 — слабая; остальные очень слабые. Кислота висмута с определенной формулой не установлена, тогда как соли ее имеют определенный состав.

Таблица 9.1. Свойства элементов главной подгруппы V группы

Свойство	N	P	As	Sb	Bi
Распределение электронов по электронным слоям	2, 5	2, 8, 5	2, 8, 18, 5	2, 8, 18, 18, 5	2, 8, 18, 32, 18, 5
Валентность	III, V	III, V	III, V	III, V	III, V
Оксид	N ₂ O NO ₂ NO N ₂ O ₃ N ₂ O ₅	P ₂ O ₃ P ₂ O ₅	As ₂ O ₃ As ₂ O ₅	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	Bi ₂ O ₃ Bi ₂ O ₅
Водородное соединение	NH ₃ аммиак	PH ₃ фосфин	AsH ₃ арсин	SbH ₃ стибин	BiH ₃ висмутин
Высшая кислотосодержащая кислота	HNO ₃ азотная	H ₃ PO ₄ фосфорная	H ₃ AsO ₄ мышьяковая	H[Sb(OH) ₆] сурьмяная	Bi ₂ O ₅ · H ₂ O или HBiO ₃ висмутовая

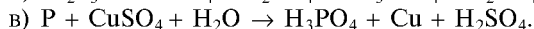
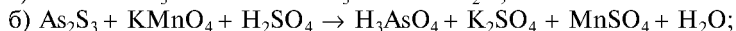
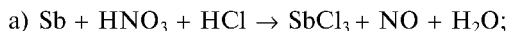
Азот и фосфор во всех своих соединениях существуют в виде анионов, в то время как мышьяк, сурьма и висмут проявляют тенденцию к образованию катионов. Так, в водных растворах они присутствуют в виде катионов со степенью окисления +3 (As³⁺, Sb³⁺, Bi³⁺), правда, в очень незначительных количествах, так как их соли подвергаются гидролизу.

Свойства простейших соединений элементов V группы приведены в табл. 9.1.

Таким образом, рассматриваемые элементы хотя и находятся в одной подгруппе, но по многим свойствам отличаются друг от друга. Поэтому остановимся отдельно на свойствах азота и фосфора и их соединений.

Вопросы и задания

- Окислительная способность какого атома выше: а) ...2s²2p³; б) ...3s²3p³; в) ...3d¹⁰4s²4p³?
- Каковы степени окисления элементов в следующих соединениях: KCr(AsO₄)₂, K[Sb(OH)₆], Mg(H₂PO₄)₂, Bi(NO₃)₃?
- У всех ли элементов главной подгруппы V группы максимальная валентность совпадает с номером группы?
- Напишите формулы следующих соединений: а) гидрофосфат аммония; б) дигидроксонитрат висмута; в) калий-магний арсенит.
- Для следующих окислительно-восстановительных реакций напишите полуреакции для окислителя и восстановителя и расставьте коэффициенты:



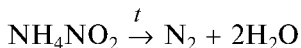
6. Почему раствор $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$ мутнеет при разбавлении водой? Как сделать его снова прозрачным? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

9.2. Азот

Нахождение в природе. Основная часть азота находится в свободном состоянии в виде молекул N_2 . Содержание азота в воздухе ~78 об. %. В виде сложных органических соединений азот является составной частью белка, играющего огромную роль в живой природе. В виде неорганических соединений азот не распространен, за исключением нитрата натрия NaNO_3 , образующего мощные пласты промышленного значения (например, в Чили).

Получение. В промышленности азот получают путем сжигания воздуха, основываясь на разности температур кипения (температура кипения азота $-195,8^\circ\text{C}$, кислорода $-182,96^\circ\text{C}$).

В лаборатории азот получают разложением нитрита аммония:

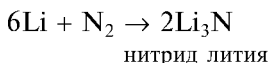


Физические свойства. Азот — газ, без цвета и запаха, немного легче воздуха, плохо растворяется в воде.

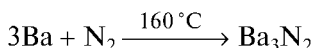
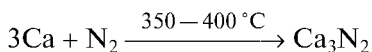
Химические свойства. Азот расположен в главной подгруппе V группы Периодической системы. Имея на последнем электронном слое пять электронов, атомы азота способны отдавать их, проявляя при этом степень окисления +1, +2, +3, +4, +5. С менее активными элементами азот образует соединения со степенью окисления -3.

Молекула азота состоит из двух атомов, связанных тремя ковалентными связями. Термическая диссоциация молекулы N_2 на атомы наступает при температуре выше $3\,000^\circ\text{C}$. Вследствие этой устойчивости молекул азот является самым малоактивным (после благородных газов) веществом.

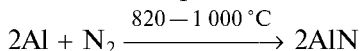
Отношение к металлам. Только с литием азот реагирует при обычных условиях (и даже при температуре ниже 0°C):



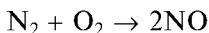
Нитриды щелочноземельных металлов получают при высоких температурах:



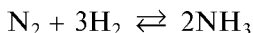
нитриды тяжелых металлов — при более высоких температурах:



Отношение к неметаллам. При температуре электрической дуги (2 000—2 500 °С) азот соединяется с кислородом. Полученный оксид азота(II) должен быть мгновенно охлажден:



В присутствии катализатора (Fe) под давлением (в среднем 20—55 МПа) при нагревании (около 500 °С) азот реагирует с водородом:



При температуре красно-белого каления азот реагирует с углеродом, кремнием, бором.

Атомарный азот весьма активен. При обычной температуре он реагирует с серой, фосфором, а также с ртутью и некоторыми другими металлами.

Применение. Азот используют для производства аммиака, азотной кислоты и удобрений; для создания инертной атмосферы при проведении химических реакций.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. Рассчитайте относительную плотность азота по воздуху.

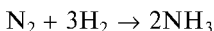
Решение. Имеем $M(\text{N}_2) = 28$ г/моль, $M(\text{воздух}) = 29$ г/моль; значит

$$D = \frac{M(\text{N}_2)}{M(\text{воздух})}; D = \frac{28 \text{ г/моль}}{29 \text{ г/моль}} = 0,96,$$

Таким образом, плотность азота по воздуху равна 0,96.

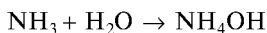
Задание 2. Аммиак, полученный при взаимодействии 1,12 л азота с избытком водорода, пропустили через 28,7 мл 25%-го раствора аммиака (плотность 0,907 г/см³). Определите массовую долю (%) полученного раствора.

Решение. 1. Азот с избытком водорода реагирует по уравнению



Из уравнения реакции следует, что объем полученного аммиака в 2 раза больше объема вступившего в реакцию азота; следовательно, аммиака образовалось 2,24 л, что составляет 1,7 г.

2. Образовавшийся аммиак вступил в реакцию с водой:



на 17 г NH_3 приходится 35 г NH_4OH

на 1,7 г NH_3 — x г NH_4OH $x = 3,5$ г NH_4OH .

3. Масса NH_4OH в 28,7 мл 25%-го раствора аммиака составляет

$$m = \frac{m_1 \omega}{100}; \quad m(\text{NH}_4\text{OH}) = (28,7 \text{ мл} \cdot 0,907 \text{ г/см}^3) \cdot 0,25 = 6,5 \text{ г.}$$

4. Масса всего раствора составляет

$$(28,7 \text{ мл} \cdot 0,907 \text{ г/см}^3) + 1,7 \text{ г} = 27,73 \text{ г.}$$

5. Масса растворенного вещества NH_4OH в полученном растворе составляет

$$3,5 + 6,5 = 10 \text{ г.}$$

6. Массовая доля (%) NH_4OH в полученном растворе равна

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \%; \quad \omega(\text{NH}_4\text{OH}) = \frac{10 \text{ г} \cdot 100 \%}{27,73 \text{ г}} = 36,1 \%.$$

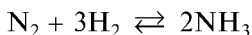
Таким образом, в растворе 36,1 % NH_4OH .

Вопросы и задания

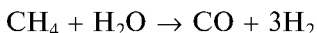
1. Почему степень окисления азота может быть +5 и -3?
2. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать азот: O_2 , H_2O , Cr , H_2 , Cl_2 ? Напишите уравнения реакций.
3. В трех колбах содержатся газы: N_2 , O_2 , Cl_2 . Как распознать каждый газ?
4. Определите массовую долю (%) азота в 40 г NH_4NO_3 . (*Ответ: 35 %.*)
5. В какой реакции азот является восстановителем:
 - а) $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightarrow$
 - б) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
 - в) $\text{N}_2 + \text{Mg} \rightarrow$Напишите электронные схемы для этих реакций.
6. Какая связь реализуется в молекулах: а) NH_3 ; б) NO_2 ; в) N_2 ?

9.3. Водородные соединения азота

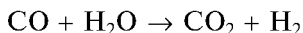
Аммиак NH_3 в промышленности получают синтезом из азота и водорода:



Азот получают сжижением воздуха, водород — из природного газа путем конверсии метана:



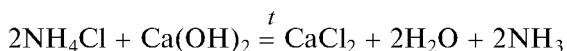
получающийся CO конвертируют в водород по реакции



Промышленные установки синтеза аммиака работают при давлении 20—55 МПа, температуре около 500 °С в присутствии катализатора — железа в виде губчатых кусочков или таблеток с добавлением оксидов алюминия и калия. При давлении 45 МПа и температуре 800 °С достигается высокая скорость реакции и высокая (до 97 %) степень превращения азотоводородной смеси в аммиак (на современных установках объемная скорость достигает 30 000 м³/ч), но это связано с большими техническими трудностями — изготовлением специальной аппаратуры и энергетическими затратами.

При средних значениях давления и температуры газовая смесь, выходящая из контактного аппарата, содержит всего 18—20 % аммиака, а остальное — непрореагировавшая азотоводородная смесь. Для дальнейшего использования азотоводородной смеси газовую смесь, выходящую из контактного аппарата, охлаждают, при этом аммиак сжижается, а азотоводородную смесь вновь направляют в контактный аппарат.

В лаборатории аммиак можно получить, нагревая хлорид аммония NH₄Cl с гидроксидом кальция Ca(OH)₂:



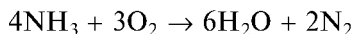
Водный раствор аммиака имеет щелочную реакцию вследствие образования гидроксида аммония NH₄OH, диссоциирующего на ионы NH₄⁺ и OH⁻:



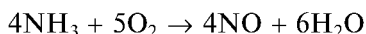
Таким образом, водный раствор аммиака ведет себя как слабое основание.

Аммиак обладает только восстановительными свойствами, так как степень окисления азота в аммиаке минимально возможная.

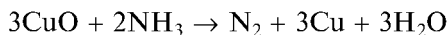
В чистом кислороде аммиак сгорает до азота и воды:



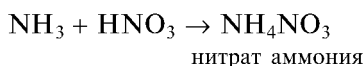
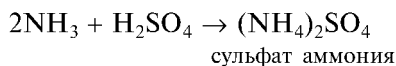
в присутствии катализатора — до оксида азота(II) и воды:



Аммиак восстанавливает некоторые металлы из их оксидов:



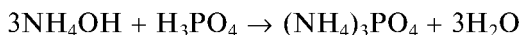
Энергично реагирует аммиак с кислотами с образованием солей аммония, содержащих катион NH₄⁺:



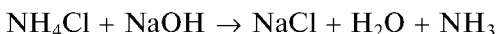
Аммиак — бесцветный газ с характерным резким запахом, значительно легче воздуха, очень хорошо растворяется в воде: в 1 объеме воды при температуре 22 °С растворяется до 700 объемов аммиака (25%-й водный раствор аммиака в быту называют *нашатырным спиртом*).

Основная масса аммиака идет на производство азотной кислоты, удобрений (нитрата аммония NH_4NO_3 , сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мочевины), взрывчатых веществ. Жидкий аммиак используют в холодильных установках.

Соли аммония образуются также при взаимодействии кислот с раствором аммиака:



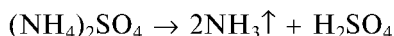
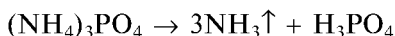
Важнейшим свойством солей аммония является их взаимодействие с щелочами. Этой реакцией обнаруживают катион аммония:



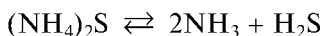
Образующийся аммиак определяют по запаху или по изменению цвета индикатора.

При нагревании все соли аммония разлагаются:

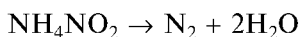
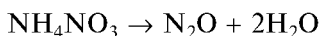
- из солей аммония, образованных нелетучими кислотами, выделяется аммиак:



- из солей аммония, образованных летучими кислотами, выделяется аммиак и соответствующая газообразная кислота (при охлаждении происходит обратная реакция):



- из солей аммония, образованных кислотами-окислителями, выделяются продукты окисления аммиака:



Соли аммония представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. По растворимости соли аммония сходны с солями щелочных металлов — в водных растворах ведут себя как сильные электролиты.

Соли аммония находят широкое применение:

- нитрат аммония NH_4NO_3 — азотсодержащее удобрение; в сочетании с горючими и взрывчатыми веществами используют в качестве взрывчатой смеси (аммониты);

- сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — растворимое удобрение;

9. Для следующей окислительно-восстановительной реакции напишите полуреакции для окислителя и восстановителя и расставьте коэффициенты:



9.4. Кислородные соединения азота

Оксиды азота. Азот образует следующие соединения с кислородом:

N_2O — оксид азота(I);

NO — оксид азота(II);

N_2O_3 — оксид азота(III);

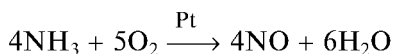
NO_2 — оксид азота(IV);

N_2O_5 — оксид азота(V).

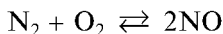
Первые два оксида — несолеобразующие (безразличные), остальные — солеобразующие (кислотные).

Наибольшее практическое значение имеют оксид азота(II) NO и оксид азота(IV) NO_2 .

Оксид азота(II) NO в промышленности получают окислением аммиака на платиновом катализаторе:

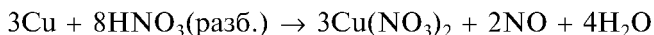


Можно оксид NO получить также синтезом из элементов при очень высокой температуре (электрическая искра или луч лазера):



Пока эта реакция не используется в промышленности.

В лаборатории оксид азота(II) обычно получают действием разбавленной азотной кислоты на медь:



Оксид азота(II) — несолеобразующий, но обладает высокой реакционной способностью. Например, оксид NO взаимодействует с кислородом воздуха при обычных условиях:

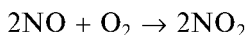


Оксид азота(II) реагирует с галогенами (кроме иода), фосфором, углем, магнием, с серной и хромовой кислотами, с некоторыми солями и т. д.

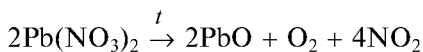
Оксид NO — бесцветный газ, без запаха, мало растворим в воде.

Оксид азота(II) является промежуточным продуктом в производстве азотной кислоты.

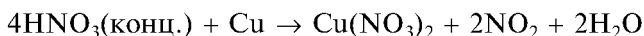
Оксид азота(IV) NO₂ в промышленности получают из оксида азота(II), образующегося при окислении аммиака:



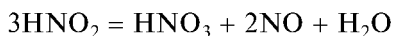
В лаборатории оксид NO₂ получают разложением нитрата свинца(II):



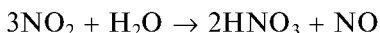
или восстановлением концентрированной азотной кислоты медью:



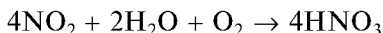
Оксид NO₂ — кислотный; при растворении в воде образует азотную и азотистую кислоты. Последняя является неустойчивой и распадается:



Поэтому в целом реакцию оксида NO₂ с водой можно записать так:



Чтобы оксид NO не выделялся, реакцию проводят в присутствии кислорода воздуха:



С образованием солей двух кислот происходит реакция оксида азота(IV) с щелочами:

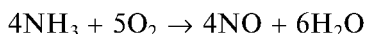


Оксид NO₂ — бурый газ с неприятным запахом, очень ядовит, хорошо растворяется в воде.

Оксиды NO₂, NO применяют в производстве азотной кислоты, а также в качестве окислителя в органическом синтезе.

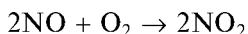
Азотная кислота HNO₃ является одной из важнейших минеральных кислот. В промышленности азотную кислоту получают из аммиака. Процесс получения азотной кислоты состоит из нескольких этапов.

1. Окисление аммиака



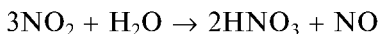
проводят, главным образом, при атмосферном давлении, в качестве катализатора используют платину в виде тонкой сетки. Для придания прочности сетке к платине добавляют 5—10 % родия. Процесс ведут при высокой (700—800 °С) температуре.

2. Окисление оксида азота(II):



Оксид азота(II) легко окисляется кислородом воздуха. Для ускорения этого процесса и для полного окисления NO повышают давление (при давлении около 1 МПа оксид азота(II) практически полностью окисляется до NO₂).

3. Поглощение оксида азота(IV) водой:



Этот процесс ускоряется при повышении давления и понижении температуры.

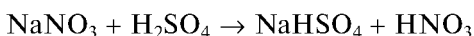
Для получения разбавленной (48—50 %) кислоты при переработке нитрозных газов процесс проводят при атмосферном давлении.

Более концентрированная (60—62 %) кислота получается при повышенном (около 1 МПа) давлении, однако при этом увеличивается потеря катализатора.

Для уменьшения потерь катализатора и увеличения концентрации азотной кислоты используют комбинированные установки: процесс окисления аммиака ведут при атмосферном давлении, а окисление оксида азота(II) — при давлении 0,4—0,9 МПа; получается 60—62%-й раствор кислоты.

Для получения концентрированной (более 96 %) кислоты разбавленную (50 %) азотную кислоту упаривают в присутствии серной кислоты.

В лаборатории азотную кислоту получают действием концентрированной серной кислоты на нитрат натрия или нитрат калия при слабом нагревании:



(при высокой температуре образуется Na₂SO₄).

Концентрированный (98 %) раствор азотной кислоты обычно бесцветен, но на свету часто желтеет вследствие разложения:

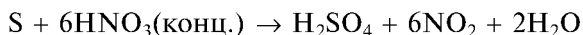


Этот процесс является необратимым при температуре 86 °С.

Концентрированный раствор азотной кислоты является сильным окислителем. При этом основным конечным продуктом восстановления является NO₂, например:

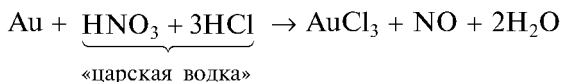


Оксид NO_2 выделяется при взаимодействии концентрированной азотной кислоты с неметаллами, например:



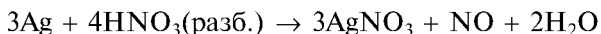
Концентрированная азотная кислота не реагирует только с золотом, платиной и некоторыми металлами платиновой группы.

Смесь концентрированной азотной кислоты с концентрированной хлороводородной кислотой в соотношении 1 : 3 называют *царской водкой*. В «царской водке» золото растворяется:

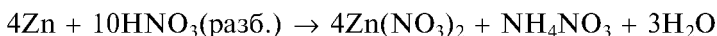


Железо, алюминий и хром в холодной азотной кислоте пассивируют, при нагревании растворяются.

Менее выраженным окислителем является разбавленная азотная кислота. При взаимодействии с малоактивными металлами основным конечным продуктом ее восстановления является NO :

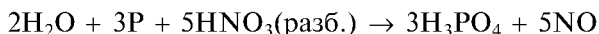


Более активные металлы с сильноразбавленной азотной кислотой образуют нитрат аммония:



Таким образом, при взаимодействии металлов с разбавленной и концентрированной HNO_3 водород не выделяется.

С выделением NO происходит реакция разбавленной азотной кислоты с неметаллами:



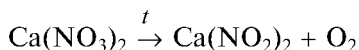
В остальном азотная кислота проявляет все свойства кислот, т. е. реагирует с оксидами металлов, основаниями, солями.

Безводная азотная кислота — дымящая бесцветная жидкость плотностью $1,52 \text{ г/см}^3$, очень гигроскопичная; с водой смешивается в любых соотношениях.

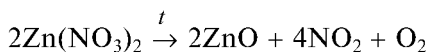
Используют азотную кислоту в органическом синтезе для получения нитропроизводных (нитробензола, нитроглицерина, нитроцеллюлозы). Кроме того, ее применяют для получения серной, фосфорной, щавелевой кислот, азотных удобрений.

Соли азотной кислоты: как одноосновная азотная кислота образует только средние, или нормальные, соли, которые называют *нитратами*. Все они хорошо растворяются в воде. Нитраты натрия, калия, кальция и аммония называют *селитрами*.

Соли азотной кислоты проявляют все свойства солей. Все нитраты при нагревании разлагаются с образованием кислорода. Кроме кислорода при нагревании нитратов активных металлов (стоящих в ряду напряжений левее Mg) образуются нитриты:



Нитраты более тяжелых металлов (в ряду напряжений от Mg до Cu включительно) разлагаются с образованием оксидов металла, оксида азота(IV) и кислорода:



Нитраты серебра, золота (в ряду напряжений после Cu) при разложении дают свободный металл, оксид азота(IV) и кислород:



Соли азотной кислоты, в частности селитры, имеют очень большое значение. Прежде всего их применяют в качестве удобрений, кроме того:

- нитрат калия KNO_3 — для изготовления пороха, в пищевой промышленности, при консервировании мяса;
- нитрат натрия NaNO_3 — для получения азотной кислоты, в пищевой промышленности;
- нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — в качестве удобрения.

Пример выполнения задания

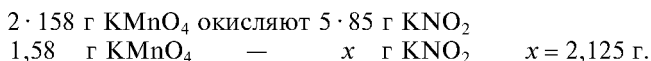
Задание. При пропускании смеси газов N_2O и NO_2 объемом 5 л через раствор гидроксида калия образовались нитрат и нитрит калия. На окисление нитрита калия в кислой среде было израсходовано 1,58 г перманганата калия, в результате окислительно-восстановительной реакции образовались нитрат калия и сульфат марганца(II). Определите состав (%) смеси газов.

Решение. 1. Напишем уравнения реакций:



как несолеобразующий оксид N_2O с KOH не взаимодействует.

2. Определяем массу нитрита калия, окисляемого перманганатом калия:



3. Из первого уравнения видно, что один объем газа NO_2 — 22,4 л (н.у.) был израсходован на 85 г KNO_2 , а на 2,125 г KNO_2 израсходовано

0,56 л NO_2 ; другой объем газа NO_2 , т.е. 0,56 л, был израсходован на образование KNO_3 , а всего NO_2 в смеси было 1,12 л или 22,4 %.

Таким образом, состав смеси: 22,4 % NO_2 и 77,6 % N_2O .

Вопросы и задания

1. Один из трех цилиндров заполнен газом NO , другой — N_2O , третий — NO_2 . Как химическим путем определить, какой газ находится в каждом цилиндре?

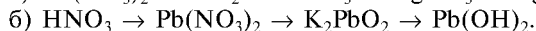
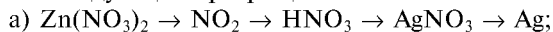
2. К какому классу оксидов относятся соединения: NO , N_2O , NO_2 ? Охарактеризуйте их химические свойства.

3. Почему азотистая кислота проявляет и окислительные, и восстановительные свойства?

4. Составьте уравнения реакций разложения солей: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, AgNO_3 .

5. Составьте уравнения гидролиза следующих солей в молекулярной и ионной формах: NH_4NO_3 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, KNO_2 .

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



7. Сколько граммов KOH потребуется для поглощения оксида азота(IV), образовавшегося при разложении 34 г AgNO_3 ? (*Ответ:* 17,8 г.)

8. Какое вещество называют «царской водкой»? Напишите уравнение реакции взаимодействия «царской водки» с золотом. Составьте полуреакции для окислительно-восстановительного процесса.

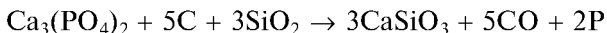
9. Как, используя природные источники сырья, получить NH_4NO_3 ?

10. Получите разными способами соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, используя реагенты NaNO_3 , H_2SO_4 , Fe , O_2 , H_2O .

9.5. Фосфор

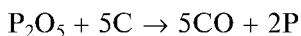
Нахождение в природе. В природе фосфор в свободном виде не встречается. В виде фосфата кальция и различных примесей фосфор входит в состав минералов *апатит* и *фосфорит* (формулы этих минералов можно записать в виде двойных соединений: апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$, фосфорит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$), а также в состав костей и зубов. В виде фосфорной кислоты фосфор содержится в органических соединениях, например в веществе мозга.

Получение. В основном фосфор получают восстановлением фосфата кальция, содержащегося в апатите и фосфорите, коксом и песком в электрических печах:



Образующиеся пары фосфора, в которых фосфор четырехатомен — P_4 , отводят в воду. При конденсации паров получается белая форма фосфора.

Более чистый фосфор можно получить восстановлением оксида фосфора(V) углем при высокой температуре:



Физические свойства. Существуют три основные аллотропные модификации — белый, красный и черный фосфор; есть и промежуточные формы — фиолетовый, светло-красный фосфор.

Белый фосфор — прозрачное, воскообразное и очень ядовитое вещество с характерным запахом. В воде не растворяется, но хорошо растворяется в сероуглероде и жирах. В темноте на воздухе за счет окисления кислородом воздуха паров фосфор светится.

При длительном нагревании при температуре 400 °С белый фосфор переходит в красный.

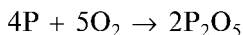
Красный фосфор — неядовитое вещество темно-красного цвета, не растворяется в воде и сероуглероде, устойчиво на воздухе.

Черный фосфор — темное с металлическим блеском вещество со слоистыми кристаллами; подобно графиту. Обладает электрической проводимостью и теплопроводностью. Не растворяется ни в одном растворителе. Получают из белого фосфора нагреванием при температуре 200 °С и очень высоком (1 200 МПа) давлении.

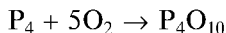
Химические свойства. Имея на последнем электронном слое пять электронов, фосфор может проявлять следующие степени окисления: -3, +3, +5.

Три основные аллотропные формы фосфора различаются химической активностью. Если белый фосфор обладает наибольшей реакционной способностью, то черный — наименьшей.

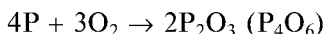
Отношение к неметаллам. Если белый фосфор воспламеняется на воздухе (поэтому его хранят и режут под водой), то красный и черный загораются на воздухе с трудом. При горении во всех случаях образуется оксид фосфора(V):



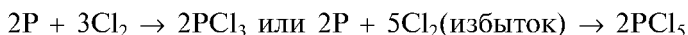
В жидком состоянии и в парах при температуре ниже 800 °С молекула фосфора состоит из 4 атомов, поэтому состав пара оксида будет соответствовать формуле P_4O_{10} , а реакция горения фосфора в кислороде примет вид



При медленном окислении или сгорании при недостатке кислорода образуется оксид фосфора(III):



Реагирует фосфор и с другими неметаллами: галогенами, серой, азотом:



$$\begin{array}{rcl} 620 \text{ кг} & - & 60 \% \\ x \text{ кг} & - & 100 \% \end{array} \quad x = 1033 \text{ кг.}$$

Таким образом, для получения 124 кг фосфора потребовалось 1033 кг апатита, 120 кг угля, 360 кг песка.

Вопросы и задания

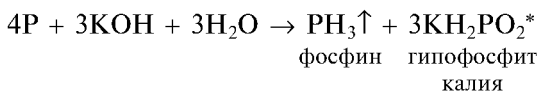
1. Как получают фосфор в промышленности? Напишите уравнения реакций.
2. Напишите электронную формулу атома фосфора. Сколько валентных связей может образовать фосфор?
3. Какие аллотропные модификации образует фосфор? Как различаются они по физическим свойствам?
4. Какой тип связи реализуется в молекулах соединений: Mg_3P_2 , P_2O_3 , PCl_3 , PH_3 ?
5. С какими из следующих веществ реагирует фосфор: H_2 , S , H_2SO_4 , H_2O , Ba ? Напишите уравнения реакций.
6. Определите молекулярную формулу одного из оксидов фосфора, содержание фосфора в котором 43,7%. Плотность по хлору пара этого оксида равна 4.

9.6. Соединения фосфора

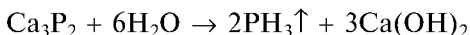
Соединения фосфора с водородом

Фосфор образует с водородом газообразный фосфористый водород — *фосфин* PH_3 .

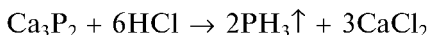
Получают его при нагревании белого фосфора с концентрированным раствором щелочи:



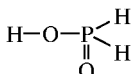
а также гидролизом фосфида кальция Ca_3P_2 :



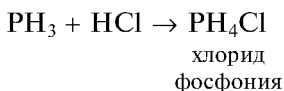
или действуя на Ca_3P_2 хлороводородной кислотой:



* Гипофосфит калия KN_2PO_2 — соль одноосновной фосфорноватистой кислоты H_3PO_2 :



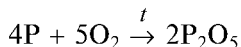
Фосфин — очень ядовитый бесцветный газ с чесночным запахом. Он плохо растворяется в воде, его раствор не проявляет ни основных, ни кислотных свойств. Способен образовывать соли только с сильными кислотами. При образовании солей фосфония катионом является ион фосфония PH_4^+ :



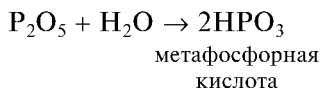
Хлорид фосфония PH_4Cl — вещество непрочное, водой разлагается на фосфин и HCl .

Соединения фосфора с кислородом

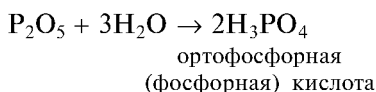
Оксид фосфора(V) эмпирической формулой P_2O_5 (с истинной молекулярной формулой P_4O_{10}) получают сжиганием фосфора в избытке кислорода:



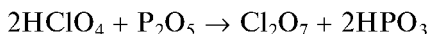
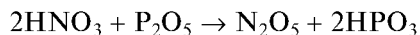
Оксид P_2O_5 кислотный, активно поглощает воду — это одно из важнейших его свойств. С холодной водой P_2O_5 образует метафосфорную кислоту:



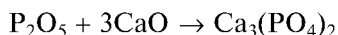
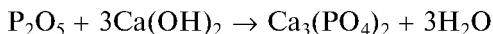
с горячей — ортофосфорную (обычно ее называют просто фосфорной):



Оксид P_2O_5 может отнимать воду от различных веществ, например от азотной, серной, хлорной кислот, от спирта, эфира, фенола и др.:



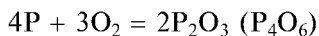
В остальном ему присущи все свойства кислотного оксида. При взаимодействии с основаниями и основными оксидами образует фосфаты:



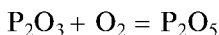
Белое кристаллическое вещество P_2O_5 при нагревании способно возгоняться.

Оксид фосфора(V) широко используют для осушки газов и жидкостей, а также при химических превращениях органических веществ. Путем гидратации P_2O_5 получают пищевую (чистую) фосфорную кислоту.

Оксид фосфора(III) получают при медленном окислении фосфора и недостатке кислорода; его эмпирическая формула P_2O_3 ; истинная молекулярная формула P_4O_6 :



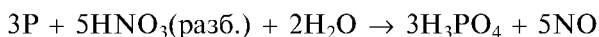
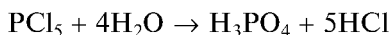
На воздухе P_2O_3 самоокисляется, превращаясь в P_2O_5 :



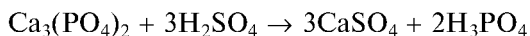
Оксид фосфора(III) — белое кристаллическое вещество, очень ядовитое; проявляет все свойства кислотного оксида.

С холодной водой P_2O_3 образует двухосновную кислоту средней силы — фосфористую H_3PO_3 , которая является сильным восстановителем.

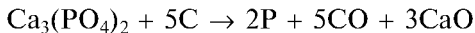
Фосфорная (ортофосфорная) кислота H_3PO_4 может быть получена не только взаимодействием P_2O_5 с горячей водой, но и при гидролизе хлорида фосфора(V) или окислением белого фосфора разбавленной (32 %) азотной кислотой:



Техническую фосфорную кислоту получают обработкой фосфорита или апатита, содержащих фосфат кальция, серной кислотой:



или при взаимодействии их с углем:



Фосфор затем окисляют до P_2O_5 , последний поглощают водой, образуется фосфорная кислота.

Всеми этими способами получают 85 — 95%-ю фосфорную кислоту, которая представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость.

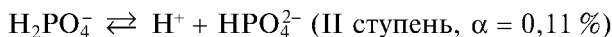
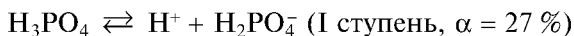
Фосфорная 100%-я кислота — бесцветное кристаллическое вещество; при температуре $42,4^\circ C$ плавится, превращаясь в сиропообразную жидкость. С водой H_3PO_4 смешивается в любых соотношениях.

При повышенных температурах фосфорная кислота переходит в пиррофосфорную кислоту — бесцветную стекловидную массу:



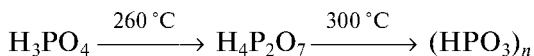
пирофосфорная
кислота

Фосфорная кислота является трехосновной кислотой средней силы, диссоциирующей по трем ступеням:



Как видно, для 0,3 М раствора фосфорной кислоты она относительно сильная по I ступени и очень слабая по III ступени.

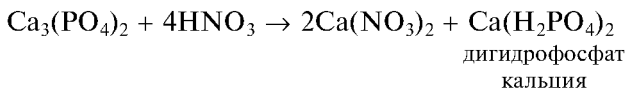
Для фосфорной кислоты характерны все свойства кислот, кроме окислительных. Она реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, с основными оксидами, основаниями, солями более слабых кислот. При нагревании H_3PO_4 не разлагается на оксид и воду, а переходит сначала в пирофосфорную кислоту, затем при повышении температуры до 300°C — в полимер метафосфорной кислоты:



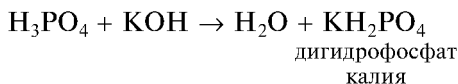
Фосфорная кислота — неядовитое соединение фосфора, поэтому ее используют в пищевой (при изготовлении прохладительных напитков) и фармацевтической промышленности.

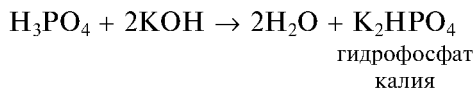
Техническая фосфорная кислота идет на производство удобрений, эмалей, замазки для склеивания фарфора и т.д.

Соли фосфорной кислоты: являясь трехосновной кислотой средней силы, H_3PO_4 образует три ряда фосфатов: одно-, двух- и трехзамещенные. Все *однозамещенные (дигидрофосфаты)* $\text{M}^1\text{H}_2\text{PO}_4$ (M^1 — одновалентный металл) растворимы в воде, из *двухзамещенных (гидрофосфатов)* M^2HPO_4 и *трехзамещенных (фосфатов)* M^3PO_4 растворимы только соли щелочных металлов. Нерастворимые в воде фосфаты под действием сильных кислот могут переходить в кислые соли, например:

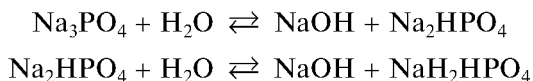


Кислые соли могут также образовываться в результате неполной нейтрализации фосфорной кислоты:

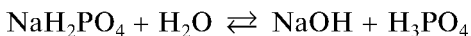




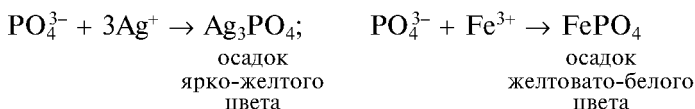
Фосфаты и гидрофосфаты щелочных металлов гидролизуются в водном растворе и сообщают ему щелочную реакцию:



Раствор дигидрофосфата натрия является кислым:



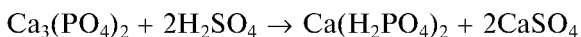
Для обнаружения ионов PO_4^{3-} в растворе используют реактивы: нитрат серебра(I) и растворимые соли железа(III), образующие осадки ярко-желтого и желтовато-белого цвета:



Производные фосфорной кислоты имеют огромное практическое значение, особенно для сельского хозяйства.

Фосфор, наряду с азотом и калием, является макроэлементом, необходимым для нормального развития растений. В почву фосфор вносят в виде солей фосфорной кислоты — *фосфорных удобрений*.

К важнейшим фосфорным удобрениям относится простой суперфосфат, получаемый при обработке апатитов и фосфоритов, содержащих фосфат кальция, серной кислотой:

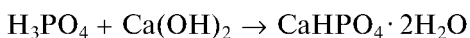


Смесь полученных солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 называют *простым суперфосфатом*.

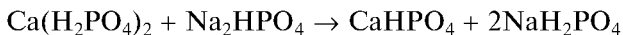
Дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ хорошо растворяется в воде и легко усваивается растениями, тогда как CaSO_4 плохо растворяется в воде и является балластом фосфорных удобрений. Для освобождения от него апатит и фосфорит обрабатывают фосфорной кислотой, при этом получается так называемый *двойной суперфосфат*, состоящий только из дигидрофосфата кальция:



Гидрофосфат кальция $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, называемый *преципитатом*, получается при взаимодействии фосфорной кислоты с гидроксидом кальция:

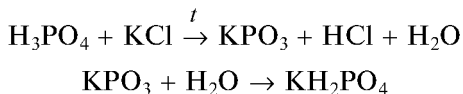


Преципитат можно получить при обработке дигидрофосфата кальция гидрофосфатами щелочных металлов:

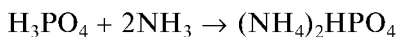


Гидрофосфат кальция плохо растворяется в воде, но легко растворяется в кислотах.

Дигидрофосфат калия KH_2PO_4 получают сплавлением хлорида калия с фосфорной кислотой. Сначала образуется метафосфат калия KPO_3 , который затем гидролизуется в водном растворе и после кристаллизации образуется KH_2PO_4 :



Гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ получают нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком:



Этим же путем можно получить дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, называемый *аммофосом*.

Смесь солей KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ относится к *сложным удобрениям* — удобрениям, содержащим не менее двух питательных для растений элементов, химически связанных между собой.

Если смешать аммофос и хлорид калия с расплавленной аммиачной селитрой, то получается сложное удобрение, содержащее три питательных для растений элемента: азот, фосфор, калий. Такое удобрение называют *нитрофоской*.

Фосфаты широко используют также в промышленности и в качестве лабораторных реактивов. Например, фосфат кальция применяют для изготовления эмалей и матовых стекол, фосфат натрия — для очистки воды, питающей паровые котлы; кислые фосфаты используют в качестве реактивов в аналитической химии; гидрофосфат кальция употребляют в качестве добавки к кормам.

Органические фосфаты (фосфаты эфиров, сахаров и глицерина) играют важную роль в биологических процессах.

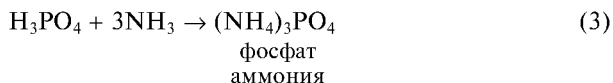
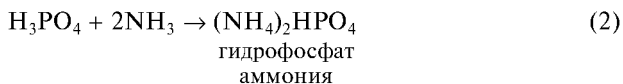
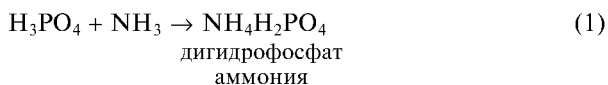
Примеры выполнения заданий

Задание 1. Какая соль образовалась и в каком количестве, если 5,5 мл 40%-го раствора фосфорной кислоты (плотность $1,115 \text{ г/см}^3$) поглотили 1,12 л аммиака?

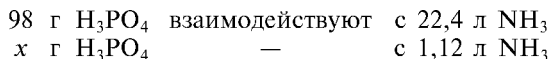
Решение. 1. Определяем массу фосфорной кислоты в 5,5 мл 40%-го раствора:

$$m = \frac{m_1 \omega}{100 \%}; \quad m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{(5,5 \cdot 1,115) \text{ г} \cdot 40 \%}{100 \%} = 2,45 \text{ г}.$$

2. Фосфорная кислота трехосновная, поэтому может образовывать с аммиаком три ряда солей:



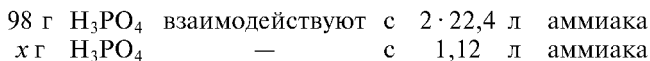
3. Предположим, что взаимодействие прошло по реакции (1), тогда:



$$x = \frac{98 \cdot 1,12}{22,4} = 4,9 \text{ г,}$$

а в реакцию вступило только 2,45 г; следовательно, для образования дигидрофосфата аммония не хватит фосфорной кислоты.

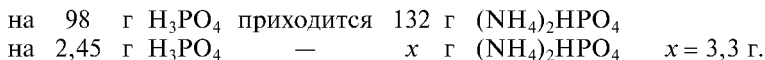
4. Предположим, что взаимодействие прошло по реакции (2), тогда:



$$x = \frac{98 \cdot 1,12}{2 \cdot 22,4} = 2,45 \text{ г,}$$

следовательно, образовалась соль гидрофосфат аммония.

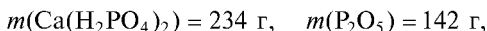
5. Определяем массу соли, образованной по реакции (2):



Таким образом, была получена соль гидрофосфат аммония массой 3,3 г.

Задание 2. Определите массовую долю (%) P_2O_5 в двойном суперфосфате.

Решение. Представим формулу соли $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в виде оксидов $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



тогда

$$\omega = \frac{m}{m_1} 100 \% ; \quad \omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{142 \text{ г}}{234 \text{ г}} 100 \% = 60,7 \%$$

Таким образом, массовая доля P_2O_5 в двойном суперфосфате составляет 60,7 %.

Вопросы и задания

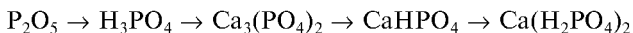
1. Какое из приведенных соединений встречается в природе и служит для производства фосфора: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$?

2. Назовите следующие соли и напишите их графические формулы: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, KMgPO_4 .

3. Вычислите массовую долю (%) оксида фосфора(V) в соли BaHPO_4 .

4. Какое из удобрений содержит больше питательных веществ: аммофос, нитрофоска, двойной суперфосфат?

5. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



6. На 1 г смеси серебра, магния и цинка подействовали ортофосфорной кислотой, при этом выделилось 4,48 л газа (н.у.). При взаимодействии 1 г такой смеси с раствором гидроксида натрия выделилось 2,24 л газа. Определите состав (%) смеси. (*Ответ: 26 % Ag, 20 % Mg, 54 % Zn.*)

7. Определите массовую долю (%) H_3PO_4 в растворе, полученном при растворении оксида фосфора(V) массой 14,2 г в растворе объемом 200 мл с массовой долей H_3PO_4 40 % (плотность 1,25 г/см³). (*Ответ: 45 %.*)

8. При действии хлороводородной кислоты на 26,8 г фосфида магния выделился ядовитый газ. Вычислите объем (н.у.) газа. (*Ответ: 8,96 л.*)

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать состав, свойства, способы получения и применение важнейших соединений элементов главной подгруппы IV группы, особенности строения аллотропных модификаций углерода и кремния;

уметь охарактеризовать общие свойства элементов подгруппы, составлять химические уравнения и решать задачи, подтверждающие свойства простых веществ и их соединений.

***10.1. Общая характеристика**

В главную подгруппу IV группы Периодической системы входят пять элементов: *углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb*.

На внешнем слое атомов этих элементов имеется четыре электрона. Поэтому атомы этих элементов, казалось бы, могут как присоединять, так и терять четыре электрона, проявляя степени окисления -4 и $+4$ соответственно. Однако с увеличением размера атома от углерода к свинцу неметаллические свойства ослабевают, а металлические усиливаются и уже германий наряду с неметаллическими проявляет металлические свойства, а олово и свинец — это типичные металлы.

Только для неметаллов — углерода и кремния характерны степени окисления -4 и $+4$. Максимальную валентность, равную четырем, они проявляют по отношению к водороду и кислороду. Но наряду с этим углерод и кремний могут образовывать немногочисленные и неустойчивые соединения со степенью окисления $+2$ (оксиды, сульфиды).

Олово и свинец, наоборот, образуют устойчивые двухвалентные соединения, и даже более устойчивые, чем с валентностью четыре. Кроме того, олово и свинец могут существовать в виде положительных ионов.

Важной особенностью некоторых элементов главной подгруппы IV группы является способность к образованию ковалентных связей между атомами. Особенно характерно образование ковалентных связей $C-C$ для атомов углерода, гораздо менее это свойство проявляется у германия.

Некоторые соединения элементов главной подгруппы IV группы и их свойства приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1. **Некоторые соединения элементов главной подгруппы IV группы и их свойства**

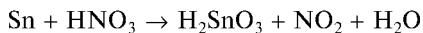
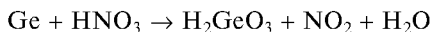
Свойство	C	Si	Ge	Sn	Pb
Распределение электронов по электронным слоям	2, 4	2, 8, 4	2, 8, 18, 4	2, 8, 18, 18, 4	2, 8, 18, 32, 18, 4
Валентность	II, IV	II, IV	II, IV	II, IV	II, IV
Водородное соединение	CH ₄ углеводород (метан)	SiH ₄ кремневодород (моносилан)	GeH ₄ германо- водород (моногерман)	SnH ₄ гидрид олова	PbH ₄ гидрид свинца
Оксид типа ЭО	CO несолеобразующий	SiO несолеобразующий	GeO амфотерный	SnO основный	PbO основный
Гидроксид Э(OH) ₂	—	—	Ge(OH) ₂ амфотерный	Sn(OH) ₂ основный	Pb(OH) ₂ основный
Оксид типа ЭО ₂	CO ₂ кислотный	SiO ₂ кислотный	GeO ₂ амфотерный	SnO ₂ амфотерный	PbO ₂ амфотерный
Гидроксид ЭО ₂ · nH ₂ O (n = 1, 2)	H ₂ CO ₃	H ₂ SiO ₃ метформа H ₄ SiO ₄ ортоформа	H ₂ GeO ₃ метформа H ₄ GeO ₄ ортоформа	H ₂ SnO ₃ метформа H ₄ SnO ₄ ортоформа	H ₂ PbO ₃ метформа H ₄ PbO ₄ ортоформа
Анион	CO ₃ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	GeO ₃ ²⁻	SnO ₃ ²⁻	PbO ₃ ²⁻
Катион	—	—	Ge ²⁺	Sn ²⁺ Sn ⁴⁺	Pb ²⁺ Pb ⁴⁺

Вопросы и задания

1. Приведите электронную конфигурацию атома германия и его внешнюю электронную оболочку в возбужденном состоянии.
2. Как объяснить, что при переходе от углерода к свинцу усиливаются металлические свойства?
3. Какую валентность и степень окисления проявляет углерод в соединениях: CH₄, CO, C₂H₄, C₂H₂, CaC₂, Al₄C₃?

4. Как меняются свойства оксидов ЭО₂ в пределах главной подгруппы IV группы?

5. Взаимодействие германия и олова с концентрированной азотной кислотой происходит по схеме:



Напишите полуреакции для окислителя и восстановителя, расставьте коэффициенты.

6. Свинец в отличие от германия и олова не проявляет неметаллические свойства. Как вы думаете, почему?

10.2. Углерод

Нахождение в природе. В свободном состоянии углерод находится в природе в двух кристаллических формах — в виде алмаза и графита. Встречается в минералах, например в виде СаСО₃, входит в состав мрамора, известняка, мела, минералов доломита СаСО₃·MgСО₃, магнезита MgСО₃, малахита (CuOH)₂СО₃, цинкового шпата ZnСО₃.

Углерод является главной составной частью всех животных и растительных организмов. Продуктами разложения органических веществ, содержащих углерод, являются угли, нефть. Углерод входит в состав многих природных газов, содержится в атмосфере в виде оксида углерода(IV) СО₂.

Получение. Наряду с природной добычей алмазов и графита широко налажено их производство в промышленности.

Начиная с 1955 г. в промышленности алмазы получают из графита при очень высоких температурах (3 000 °С) и давлениях (более 1 000 МПа).

Графит можно получить при нагревании в электрической печи смеси черного угля и оксида кремния(IV), а также при длительном нагревании (до 1 500 °С) смеси нефтяного кокса и каменноугольной смолы.

Физические свойства. Как сказано выше, углерод существует в двух кристаллических формах — в виде алмаза и графита.

Алмаз — бесцветное, прозрачное, самое твердое из всех простых веществ; имеет большую лучепреломляемость, благодаря чему отличается сильным блеском; не проводит электрический ток.

Графит — серое вещество с металлическим блеском, жирное на ощупь, хорошо проводит теплоту и электрический ток.

Микрористаллическими формами графита являются угли (черный уголь, древесный уголь и кокс), сажа.

Химические свойства. Углерод — типичный неметалл. Имея на внешней электронной оболочке четыре электрона, он может про-

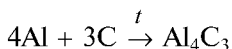
являть степень окисления +4 и -4; кроме того, образует соединения и в других степенях окисления.

В форме алмаза углерод химически стоек, не реагирует с кислотами, основаниями, галогенами, не сплавляется с солями, но при нагревании до 800 °С превращается в оксид углерода(IV). При сильном нагревании без доступа воздуха способен превращаться в графит.

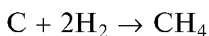
Реакционная способность графита выше, чем алмаза, но ниже, чем угля.

При высокой температуре углерод (в частности, уголь) взаимодействует:

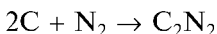
1) с *металлами*, образуя карбиды различного состава, например Al_4C_3 , CaC_2 , Fe_3C и др.:



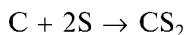
2) с *неметаллами* — при температуре электрической дуги с водородом:



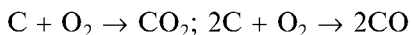
с азотом, образуя бесцветный ядовитый газ — дициан:



с серой, образуя сероуглерод:

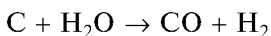


с кислородом, образуя оксиды:

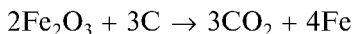


с галогенами углерод непосредственно не взаимодействует (за исключением фтора);

3) со *сложными веществами* — при пропускании водяных паров через раскаленный уголь или кокс при температуре выше 1200 °С образуется водяной газ



углерод способен восстанавливать металлы из их оксидов:



концентрированные кислоты HNO_3 и H_2SO_4 при нагревании окисляют углерод до CO_2 :



Применение. Совершенно прозрачные алмазы используют для изготовления драгоценных камней — бриллиантов. Однако алма-

зов «чистой воды» в природе очень мало (около 5 %). Остальные применяют для технических целей: бурения горных пород, шлифования особо твердых материалов, резки стекла и твердых каменных пород, заточки режущих инструментов из твердых сплавов.

По техническим качествам искусственные алмазы лучше природных.

Благодаря способности графита проводить электрический ток, его используют при изготовлении электродов для электрических печей и электролизеров, в смеси с глиной — тиглей для переплавки металлов.

Графит широко используют при строительстве ядерных реакторов. Много его идет на получение минеральных красок, карандашей, смазочных материалов.

Кокс (твердый продукт, остающийся после прокаливания каменного угля при 1 000—1 200 °С без доступа воздуха) находит широкое применение в доменных печах при выплавке чугуна.

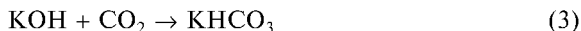
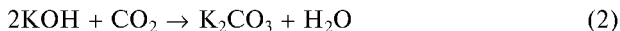
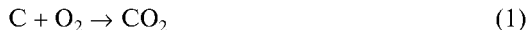
Древесный уголь используют как адсорбент для очистки различных веществ от примесей, например для очистки спирта от сивушных масел; идет на приготовление черного пороха.

Сажа — продукт неполного сгорания многих органических веществ. Она широко используется в резиновой промышленности для изготовления шин, резиновой обуви и резиновых технических изделий; для получения различных красок: малярных, типографских, туши, черной краски для резиновой обуви и лакированной кожи.

Пример выполнения задания

Задание. Антрацит массой 3 г сожгли в кислороде. Полученный оксид углерода(IV) был поглощен 28 г 40%-го раствора гидроксида калия; образовалось 20 г соли. Определите массовую долю (%) золы в антраците.

Решение. Напишем уравнения происходящих реакций:



При взаимодействии KOH с CO₂ может быть получена либо средняя, либо кислая соль.

2. Определяем массу KOH, вступившего в реакцию:

$$m = \frac{m_1 \omega}{100 \%}; \quad m(\text{KOH}) = \frac{28 \text{ г} \cdot 40 \%}{100 \%} = 11,2 \text{ г}.$$

3. Предположим, что реакция происходила с образованием карбоната калия (уравнение реакции (2)), тогда

$$\begin{array}{rcl} \text{на } 2 \cdot 56 \text{ г КОН} & \text{приходится} & 138 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3 \\ \text{на } 11,2 \text{ г КОН} & - & x \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3 \end{array} \quad x = 13,8 \text{ г.}$$

По условию задания должно быть получено 20 г соли, следовательно, взаимодействие КОН с CO_2 проходило по уравнению реакции (3).

4. Проводим расчет по уравнению реакции (3):

$$\begin{array}{rcl} \text{на } 56 \text{ г КОН} & \text{приходится} & 100 \text{ г } \text{KHCO}_3 \\ \text{на } 11,2 \text{ г КОН} & - & x \text{ г } \text{KHCO}_3 \end{array} \quad x = 20 \text{ г.}$$

Таким образом, взаимодействие КОН с CO_2 произошло с образованием KHCO_3 .

5. Определяем израсходованный объем CO_2 на образование KHCO_3 :

$$\begin{array}{rcl} 56 \text{ г КОН} & \text{взаимодействует с} & 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ 11,2 \text{ г КОН} & - & \text{с } x \text{ л } \text{CO}_2 \end{array} \quad x = 4,48 \text{ л.}$$

6. Определяем массу угля, вступившего в реакцию:

$$\begin{array}{rcl} 12 \text{ г С} & \text{выделяют} & 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ x \text{ г С} & - & 4,48 \text{ л } \text{CO}_2 \end{array} \quad x = 2,4 \text{ г.}$$

7. Рассчитаем содержание угля в антраците:

$$\begin{array}{rcl} 3 \text{ г} & - & 100 \% \\ 2,4 \text{ г} & - & x \% \end{array} \quad x = 80 \% \text{ С.}$$

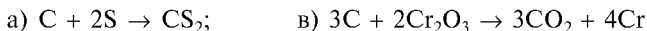
Следовательно, зола в антраците составляет 20 %.

Вопросы и задания

1. Какие из соединений углерода входят в состав горных пород, воздуха, подземных газов и воды?

2. Сколько аллотропных модификаций образует углерод?

3. Какие свойства проявляет углерод в реакциях:



Составьте полуреакции для окислителя и восстановителя.

4. Какую электронную конфигурацию имеет атом углерода в возбужденном состоянии?

5. Сколько литров (н. у.) CO выделится при взаимодействии CO_2 с 8 г раскаленного угля? (Ответ: 29,9 л.)

6. Какова массовая доля (%) углерода в малахите? (Ответ: 5,4 %.)

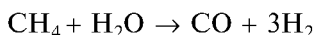
10.3. Кислородные соединения углерода*

Углерод образует с кислородом оксид углерода(II) CO и оксид углерода(IV) CO_2 .

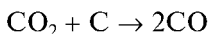
* Соединения углерода с водородом будут рассмотрены в разделе «Органическая химия».

Оксид углерода(II) CO (угарный газ) в промышленности получают:

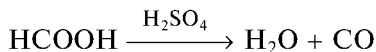
1) действием водяного пара на метан с образованием водяного газа



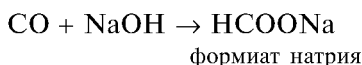
2) пропусканием CO₂ над раскаленным углем



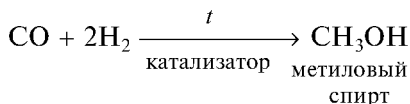
В лаборатории оксид углерода(II) может быть получен из муравьиной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты как водоотнимающего средства:



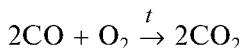
При обычных условиях оксид углерода(II) является несолеобразующим (безразличным) оксидом, однако при повышенных значениях температуры (200 °С) и давления (1,5 МПа) ведет себя как кислотный оксид, образуя с щелочами соли муравьиной кислоты:



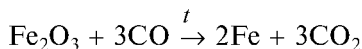
При высокой температуре в присутствии катализатора (никеля или оксида цинка) образуется ценнейший продукт органического синтеза — метиловый спирт:



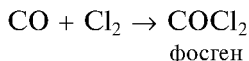
Оксид углерода(II) в кислороде горит синим пламенем:



проявляет сильные восстановительные свойства:



В присутствии катализатора оксид углерода(II) реагирует с хлором, образуя бесцветный ядовитый газ — фосген, используемый в качестве полупродукта при синтезе красителей, фармацевтических препаратов:



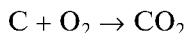
Оксид углерода(II) — ядовитый газ, без цвета и запаха, плохо растворяется в воде. Чрезвычайная ядовитость газа обусловлена

способностью связываться с гемоглобином крови и прекращать перенос кислорода в организме (первая помощь — поступление свежего воздуха или чистого кислорода — CO удаляется из крови).

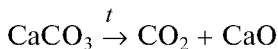
Оксид углерода(II) применяют как восстановитель металлов из их оксидов (например, выплавка чугуна и стали), как составную часть газообразного топлива (водяной газ в генераторах).

Оксид углерода(IV) CO₂ (углекислый газ) можно получить:

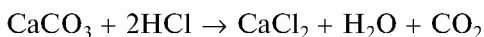
1) при горении угля в избытке кислорода



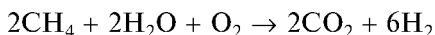
2) при разложении карбонатов и гидрокарбонатов



3) действием на карбонат хлороводородной кислотой



4) при взаимодействии метана с водяным паром и кислородом

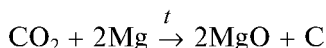


5) при окислении оксида углерода(II)

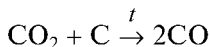


Оксид CO₂ проявляет все свойства кислотного оксида, т. е. взаимодействует с основными оксидами, щелочами, водой.

При высокой температуре CO₂ может быть восстановлен некоторыми металлами (K, Mg, Zn):



взаимодействует с раскаленным углем:



С аммиаком под давлением оксид углерода(IV) образует карбамид (или мочевины):

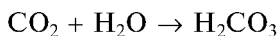


Оксид углерода(IV) — бесцветный, негорючий газ, тяжелее воздуха, в воде растворяется незначительно (в 1 объеме воды при температуре 15 °С растворяется 1 объем газа). В твердом состоянии получают из жидкого CO₂, находящегося под давлением. Твердый CO₂ называют сухим льдом.

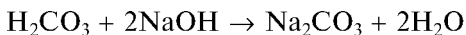
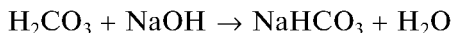
Оксид CO₂ применяют для изготовления искусственных минеральных вод и других напитков, для производства соды, мочевины, сухого льда (последний используют в холодильном деле, при

проведении взрывных работ). Баллоны с жидким CO_2 используют для тушения огня.

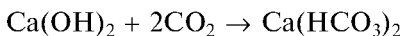
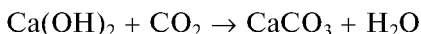
Угольная кислота H_2CO_3 и ее соли. При растворении оксида углерода(IV) в воде образуется слабая угольная кислота. В свободном состоянии она не существует:



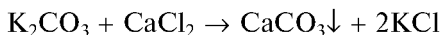
Как двухосновная кислота H_2CO_3 реагирует с сильными основаниями, при этом образуются кислые и средние соли:



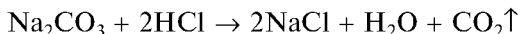
Карбонаты и гидрокарбонаты могут быть также получены при действии оксида углерода(IV) на щелочи:



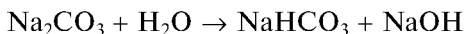
или путем реакций обмена между растворами солей:



Карбонаты и гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, а также карбонат аммония хорошо растворяются в воде, легко вступают в реакции с более сильными кислотами:

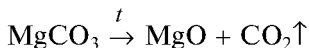


В водных растворах карбонаты щелочных металлов гидролизуются, показывая щелочную среду:



водные же растворы гидрокарбонатов щелочных металлов имеют нейтральную среду.

При нагревании карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения, карбонаты других металлов разлагаются на оксид металла и оксид углерода(IV):



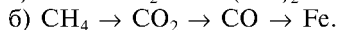
гидрокарбонаты при нагревании переходят в карбонаты:



Из карбонатов широко применяются:

- карбонат натрия Na_2CO_3 — в стекольной, цементной, керамической промышленности, для производства мыла, красителей, эмалей;

5. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



6. Напишите схему электролиза раствора K_2CO_3 при нерастворимых электродах. Можно ли при этом получить гидроксид калия?

7. Мрамор массой 15 г, содержащий 12 % примесей, обработали избытком хлороводородной кислоты. Образовавшийся газ пропустили через раскаленный уголь. Какой газ и в каком объеме (н. у.) при этом образовался? (Ответ: 5,9 л.)

8. Где применяют карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов?

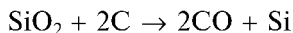
10.4. Кремний

Нахождение в природе. Кремний после кислорода — самый распространенный на Земле элемент. В природе он не встречается в свободном состоянии. В виде SiO_2 входит в состав многих природных минералов: гранита, глины, слюды, полевого шпата и др.

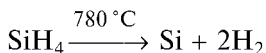
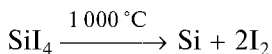
Часто встречается и свободный оксид кремния(IV) SiO_2 в виде песка, кварца.

Получение. В промышленности кремний получают:

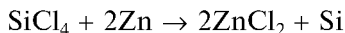
а) восстановлением кварца SiO_2 в электрической печи углем в присутствии железа; образующийся сплав кремния с железом легко плавится и из расплава кремний выкристаллизовывается; затем железо растворяют в кислотах, остается кристаллический кремний:



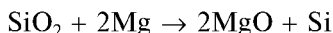
б) более чистый кремний получают разложением иодида кремния SiI_4 или гидрида кремния SiH_4 при высокой температуре:



в) восстановлением паров $SiCl_4$ водородом или цинком по реакции



В лаборатории кремний получают восстановлением оксида кремния(IV) или галогенидов кремния магнием, алюминием или углем:



Физические свойства. Кремний — кристаллическое вещество темно-серого цвета с металлическим блеском. Относительно твердое вещество, но очень хрупкое. Электрическая проводимость кремния очень мала и возрастает с повышением температуры.

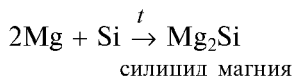
Химические свойства. Кремний расположен в главной подгруппе IV группы Периодической системы.

Имея на последнем слое четыре электрона, кремний может как принимать, так и отдавать четыре электрона, поэтому для него характерны степени окисления -4 и $+4$.

Кремний образует две аллотропные модификации: кристаллическую и аморфную. Кристаллический кремний химически относительно инертен, аморфный более реакционноспособен.

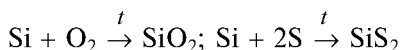
Кристаллический кремний при очень высоких температурах вступает в реакции:

а) с металлами — сплавляется со многими металлами (из щелочных — только с литием), при этом в одних случаях образуются силициды (например, с Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Cu):

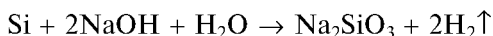


в других случаях просто растворяется в расплавленном металле (например, в алюминии, серебре), из расплава его можно опять выделить при охлаждении;

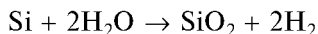
б) с неметаллами — соединяется с кислородом, азотом, углеродом, серой, галогенами; при температуре электрической дуги — с водородом, бором:



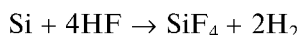
в) со сложными веществами — кристаллический кремний не растворяется в кислотах (кроме смеси фтороводородной и азотной кислот), но легко растворяется в щелочах:



при температуре 800°C в присутствии следов щелочи взаимодействует с водой:



при нагревании кремний реагирует с газообразными галогеноводородами:



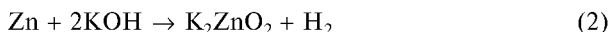
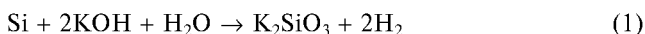
Применение. Кремний применяют для изготовления различных полупроводниковых устройств (фотоэлементов, выпрямителей переменного тока). Технический кремний используют как раскислитель в металлургии (при добавлении в расплавленную медь крем-

ний восстанавливает оксид меди(II) до металла), а также для получения специальных сталей. Соединение SiC (карборунд) по твердости близко к алмазу и применяется для изготовления шлифовальных кругов.

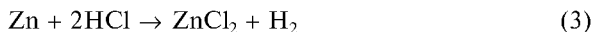
Пример выполнения задания

Задание. При действии на смесь кремния, углерода и цинка массой 10,5 г раствором гидроксида калия с массовой долей KOH 40 % (плотность 1,2 г/см³) выделился газ объемом 6,72 л (н.у.). При обработке 10,5 г этой смеси избытком раствора соляной кислоты выделился газ объемом 2,24 л. Вычислите массовую долю (%) кремния в смеси и объем израсходованного раствора KOH.

Решение. 1. С раствором KOH реагируют только кремний и цинк:



2. С раствором HCl реагирует только цинк:



По уравнению реакции (3) определяем массу цинка в смеси:

на 65 г Zn	приходится	22,4 л H ₂	
на x г Zn	—	2,24 л H ₂	x = 6,5 г.

3. По уравнениям реакций (1), (2) определяем массу кремния:

на 28 г Si	приходится	2 · 22,4 л H ₂	x = $\frac{28 \cdot 4,48}{2 \cdot 22,4} = 2,8$ г.
на x г Si	—	(6,72 - 2,24) л H ₂	

Находим объем раствора гидроксида калия, израсходованного на растворение смеси (по уравнениям реакций (1), (2)):

на 93 г Si и Zn	приходится	4 · 56 г KOH	
на (2,8 + 6,5) г Si и Zn	—	x г KOH	x = 22,4 г,

$$m(\text{раствора KOH}) = \frac{22,4 \text{ г} \cdot 100 \%}{40 \%} = 56 \text{ г,}$$

$$V(\text{KOH}) = \frac{56 \text{ г}}{1,2 \text{ г/мл}} = 46,6 \text{ мл.}$$

Масса кремния в смеси составляет

10,5 г	—	100 %	
2,8 г	—	x %	x = 26,7 %.

Таким образом, кремния в смеси 26,7%; объем раствора KOH 46,6 мл.

1. В чем сходство и различие свойств кремния и углерода? Почему неметаллические свойства кремния выражены слабее, чем углерода?

2. Какую высшую валентность проявляет кремний? Составьте схему электронного строения атома кремния. Распределите электроны по энергетическим ячейкам.

3. Как получают кремний в промышленности? Напишите уравнения реакций.

4. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать кремний: H_2SO_4 , KOH , H_2O , C , H_2 ? Напишите уравнения реакций.

5. Аморфный кремний получают восстановлением SiO_2 магнием. Как выделить кремний из смеси полученных твердых веществ? Напишите уравнения реакций.

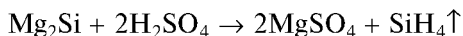
6. Сколько граммов SiO_2 можно восстановить коксом массой 7,5 г с примесями 20 %? (Ответ: 30 г.)

10.5. Соединения кремния

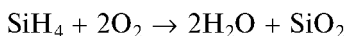
Водородные соединения кремния

Кремний подобно углероду образует целый ряд соединений с водородом общей формулой $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n \leq 8$.

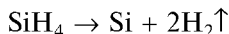
Гидрид кремния SiH_4 (силан, или моносилан) может быть получен взаимодействием силицида магния с растворами кислот H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl :



Гидрид кремния — бесцветный газ с характерным запахом, ядовитый, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе:



При нагревании выше 400°C моносилан распадается на Si и H_2 :



Моносилан легко разлагается щелочами:

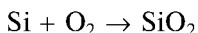


Кислородные соединения кремния

Оксид кремния(IV) SiO_2 (кварц) в природе распространен в двух видах: кристаллический — в виде минерала кварца и его разновидностей (горный хрусталь, яшма, агат, халцедон) и аморфный, образующийся при медленном охлаждении расплавленного оксида кремния(IV); кроме того, аморфный кремнезем, содержа-

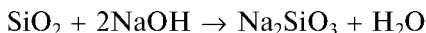
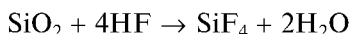
щий воду, существует в виде минерала опала, а также в землистой форме — трепел (остатки кремниевых панцирей древних инфузорий).

Оксид кремния(IV) может быть получен из простых веществ:

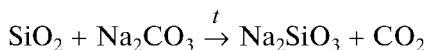
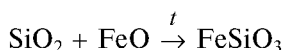


Оксид SiO_2 — бесцветное, очень тугоплавкое твердое вещество; обладает двойным лучепреломлением; не растворяется в воде.

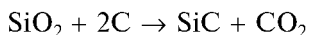
Кристаллическая форма оксида кремния(IV) — кварц мало реакционноспособен, однако реагирует с F_2 , HF , щелочами:



Легко сплавляется с основными оксидами и солями:



При накаливании смеси SiO_2 с углем в электрической печи образуется очень твердое вещество — карбид кремния (карборунд), по твердости уступающий только алмазу:



Кварц используют в различных областях техники, в частности при конструировании аппаратов для получения ультразвуковых волн. На основе SiO_2 готовят огнеупорный материал — динас (для выкладки сводов мартеновских печей). В виде кварцевого песка применяют в строительном деле. Чистый кварцевый песок используют в производстве стекла и фарфора.

Инфузорная земля (аморфный кремнезем) используется в качестве теплоизоляционного материала, пропитанная нитроглицерином — для получения взрывчатого вещества гурдинамита.

Прозрачный горный хрусталь применяют для изготовления оптических приборов и украшений. Окрашенные минералы горного хрусталя — аметист (фиолетовый), дымчатый топаз (темно-коричневый), цитрин (желтый) часто используют как драгоценные камни (особенно аметист).

Компактная форма опала — халцедон и его разновидности (агат, яшма, оникс) используются в качестве полудрагоценных камней.

Кремниевые кислоты. Свободная кремниевая кислота может находиться в растворе в очень малых концентрациях в виде простых форм: метакремниевой H_2SiO_3 и ортокремниевой H_4SiO_4 кислот. Во многих изданиях приводится, что форма H_2SiO_3 маловероятна, поскольку ион SiO_4^{4-} очень распространен, а ион SiO_3^{2-} — нет, за

исключением нескольких солей, таких как MgSiO_3 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$, $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$.

Кремниевая кислота является очень слабой, она не кислая на вкус, почти не меняет цвет индикаторов; даже такая слабая кислота, как угольная, вытесняет кремниевую из растворимых силикатов.

Из водных растворов своих солей кремниевая кислота осаждается в виде бесцветного студня — коллоидного раствора. Состав осадка, почти нерастворимого в воде, отвечает не простым формулам, а более общей $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (значения n , m изменяются в зависимости от условий осаждения).

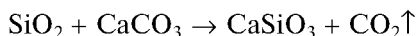
При высушивании такой кислоты образуется пористый продукт — силикагель, который широко используют в качестве осушителя газов и адсорбентов.

Соли кремниевых кислот. Известно несколько силикатов, содержащих простые одиночные ортосиликат-анионы SiO_4^{4-} ; например, Mg_2SiO_4 , Fe_2SiO_4 , Zn_2SiO_4 , Mn_2SiO_4 . В природе больше распространены сложные силикаты, которые можно рассматривать как соли поликремниевых кислот.

К числу природных силикатов относятся:

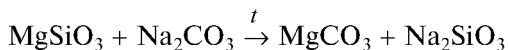
- каолин $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- асбест $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$, или $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ортоклаз $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ или $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$;
- нефелин $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Силикаты можно получить при сплавлении SiO_2 с основными оксидами или с солями летучих кислот:



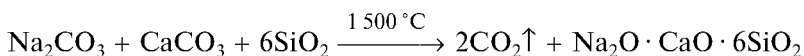
Из солей кремниевой кислоты в воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Водные растворы силикатов этих металлов обладают сильнощелочной реакцией, так как подвергаются гидролизу.

Силикаты легко вступают во взаимодействие с расплавленными карбонатами щелочных металлов:

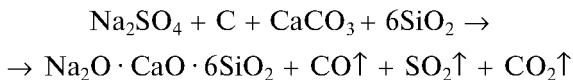


На этом свойстве основано производство искусственно получаемых нерастворимых в воде силикатов — стекла.

Исходным продуктом стекольного производства являются сода, известняк и песок. Процесс образования стекла можно выразить следующим уравнением:



Иногда при производстве стекла соду заменяют смесью сульфата натрия и угля:



Если кальций заменить свинцом, то получается свинцовое стекло, которое применяют для изготовления оптических приборов (линз, призм), предметов украшения. Заменяя натрий на калий, получают тугоплавкое стекло, из которого изготавливают химическую посуду.

Из стекла получают теплоизоляционный материал — стеклянную вату (продуванием сквозь жидкую стеклянную массу водяного пара), стеклянное волокно для изготовления специальной ткани.

Чистая глина (каолин) белого цвета служит сырьем для изготовления фарфора, применяется в медицине. Окрашенные глины используют для изготовления фаянса, керамики и других гончарных изделий.

Если прокалить при температуре 1 400—1 500 °С смесь определенного состава природного силиката — глины с известняком, то образуются серые гранулы — клинкер. Клинкер подвергают тонкому размолу и получают серовато-зеленый порошок цемент — важнейший строительный материал.

При смешивании цемента с водой и с различными наполнителями (гравием, щебнем) получают бетон. Если в бетон ввести стальную арматуру, то образуется железобетон.

При сплавлении смеси каолина, сульфата натрия и угля получают минеральную краску ультрамарин. Ультрамарин синего цвета широко используют в производстве масляной краски, типографии, производстве обоев и бумаги.

Пример выполнения задания

Задание. При сплавлении смеси массой 120 г, состоящей в основном из поташа и песка, ее масса уменьшилась на 22 г. Образовавшийся газ был поглощен раствором гидроксида кальция объемом 1 мл с массовой долей $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40 % (плотность 1,25 г/см³) с образованием кислой соли. Определите массовые доли (%) исходных компонентов смеси и массу полученной кислой соли.

Решение. 1. Уравнения происходящих реакций:



2. Масса смеси уменьшилась на 22 г за счет выхода из реакции CO_2 ; следовательно, можно определить массу вступивших в реакцию веществ:

на 138 г K_2CO_3	приходится	44 г CO_2	
на x г K_2CO_3	—	22 г CO_2	$x = 69$ г K_2CO_3 ,
на 60 г SiO_2	приходится	44 г CO_2	
на x г SiO_2	—	22 г CO_2	$x = 30$ г SiO_2 .

3. Отсюда массовая доля K_2CO_3 составляет:

$$\omega(K_2CO_3) = \frac{69 \text{ г} \cdot 100 \%}{120 \text{ г}} = 57,5 \%,$$

$$\omega(SiO_2) = \frac{30 \text{ г} \cdot 100 \%}{120 \text{ г}} = 25 \%,$$

$$\omega(\text{примеси}) = 100 \% - (57,5 \% + 25 \%) = 17,5 \%.$$

4. Масса образовавшейся соли составит:

на 88 г CO_2	приходится	162 г $Ca(HCO_3)_2$	
на 22 г CO_2	—	x г $Ca(HCO_3)_2$	$x = 40,5$ г.

Следовательно, будет получено 40,5 г $Ca(HCO_3)_2$.

Вопросы и задания

1. В состав сложного силиката входит 43,5 % MgO , 43,5 % SiO_2 и 13 % H_2O . Выведите формулу силиката.

2. При добавлении к раствору силиката натрия нитрата аммония образуется осадок. Напишите уравнения реакций.

3. В трех пробирках находятся растворы: Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . Как с помощью одного вещества определить, в какой пробирке какое вещество находится?

4. С какими из следующих веществ взаимодействует SiO_2 : H_2O , KOH , $CaCO_3$, C , MgO , HCl ? Напишите уравнения реакций.

5. Как получить силикат калия при наличии следующих веществ: SiO_2 , KCl , H_2O ?

6. Сколько граммов SiO_2 и кокса (содержание углерода 80 %) потребуется для получения 40 г карбида кремния? (Ответ: 30 г SiO_2 , 15 г кокса.)

МЕТАЛЛЫ

Глава 11

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Изучив главу, следует:

знать особенности строения атомов металлов; свойства металлов, способы их получения; методы защиты металлов от коррозии;

уметь составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства металлов и способы их получения.

11.1. Общие свойства металлов

Наряду с современной классификацией химических элементов, основанной на строении атомов и представлениях Периодической системы, существует историческое, традиционное их разделение на металлы и неметаллы.

Первая, вторая, третья группы Периодической системы, а также побочные подгруппы остальных групп включают только металлы (кроме водорода и бора).

Металлы на внешнем электронном слое имеют, как правило, один-три электрона и легко отдают их, проявляя при этом восстановительные свойства.

Чистые металлы в твердом состоянии — это кристаллы, в которых частицы вещества расположены в определенном геометрическом порядке, образуя кристаллическую решетку, в узлах которой находятся положительно заряженные ионы, а между ними перемещаются свободные электроны.

Атомы в кристаллической решетке металлов расположены очень близко друг к другу и их внешние электроны могут перемещаться не только вокруг одного атома, а вокруг многих. Таким образом, внешние электроны свободно перемещаются по всему металлу, образуя так называемый *электронный газ*.

Существование свободных электронов в металлах подтверждается следующими фактами:

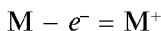
- 1) металлы обладают большой электрической проводимостью;
- 2) при нагревании все металлы испускают поток свободных электронов.

Кристаллические решетки большинства металлов обычно имеют геометрическую форму куба или шестигранной призмы. В зависимости от типа решетки атомы занимают в ней больше или меньше места. Расположение атомов в кристаллической решетке ока-

зывает большое влияние на свойства металлов: физические, механические, химические.

Химические свойства. Особенности химических свойств металлов обусловлены главным образом наличием в их атомах электронов, слабо связанных с ядром.

Общим присущим исключительно металлам химическим свойством является способность отдавать электроны, превращаясь в свободные положительно заряженные ионы:



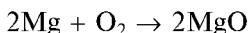
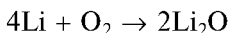
Способность отдавать электроны выражена у металлов по-разному. Мерой прочности связи электронов в атомах является *энергия ионизации*. Наименьшей энергией ионизации обладают щелочные металлы, поэтому они проявляют сильные восстановительные свойства.

Восстановительными свойствами металлов обусловлена их способность вступать в реакции с различными окислителями: неметаллами и сложными веществами.

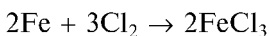
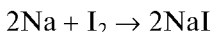
Названия соединений металлов с неметаллами часто оканчиваются на *-ид* (оксид, хлорид, нитрид, сульфид и т.д.).

Отношение к неметаллам. Металлы взаимодействуют с неметаллами:

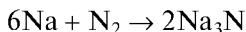
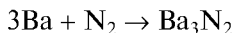
- большинство металлов легко реагируют с кислородом, давая *оксиды*:



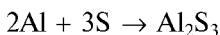
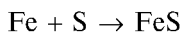
- большинство металлов легко взаимодействуют с галогенами, образуя *соли*:



- с азотом металлы образуют *нитриды*:



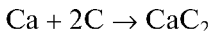
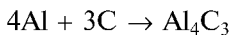
- при определенных условиях металлы взаимодействуют с серой, образуя *сульфиды*:



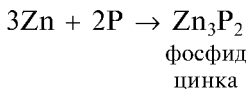
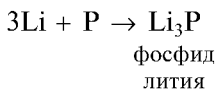
Необходимо отметить, что чем более электроотрицателен элемент, тем он глубже (сильнее) окисляет металл. Например, если

в соединениях с хлором железо имеет степень окисления +3, то в соединениях с серой +2;

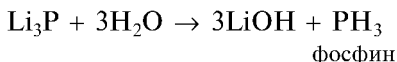
- соединения металлов с углеродом называют *карбидами*:



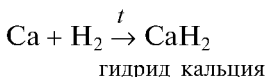
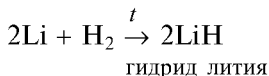
• соединения металлов с фосфором можно получить путем синтеза при высокой (600—1 200 °С) температуре; эти соединения называют *фосфидами*:



фосфиды некоторых металлов обладают полупроводниковыми свойствами, легко разлагаются водой с выделением газа — фосфина:

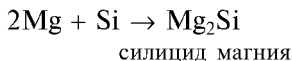


• с водородом взаимодействуют только щелочные и щелочно-земельные металлы, давая *гидриды*:



гидриды остальных металлов получают другим путем;

• при непосредственном взаимодействии некоторых металлов с кремнием могут быть получены *силициды*, например:



силициды могут иметь более сложный состав, могут полимеризоваться.

Отношение к сложным веществам. По степени легкости отдачи электронов в растворах металлы можно расположить в *ряд напряжений металлов*:

Li, Cs, K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au

←————— усиление восстановительной способности

Li⁺, Cs⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, 2H⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Hg²⁺, Au³⁺

—————→ усиление окислительной способности

В этот ряд помещен и водород, потому что это единственный неметалл, разделяющий с металлами их общее свойство — способность находиться в водных растворах в виде положительных ионов, хотя и гидратированных.

Нужно сказать, что ряд напряжений справедлив лишь применительно к определенным условиям.

Металлы в ряду напряжений расположены по убыванию (ослаблению) их восстановительной способности в растворах или по возрастанию (усилению) окислительной способности их ионов в растворах.

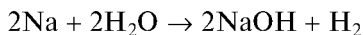
В ряду напряжений каждый предыдущий металл вытесняет из растворов солей все последующие.

Металлы, расположенные в ряду до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот (кроме азотной), а щелочные и щелочно-земельные вытесняют водород даже из воды.

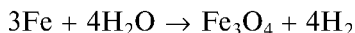
Ряд напряжений справедлив только для окислительно-восстановительных процессов, происходящих в водной среде.

Важные химические свойства металлов проявляются в их отношении к воде, растворам кислот, основаниям, солям.

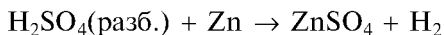
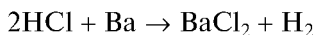
1. Щелочные и щелочноземельные металлы энергично реагируют с водой при обычной температуре:



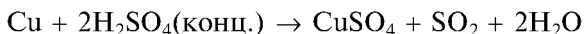
другие металлы — при высокой температуре:



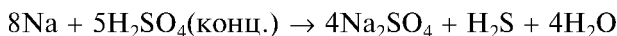
2. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, реагируют с разбавленными кислотами (кроме азотной), вытесняя из кислоты водород, например:



Кислоты-окислители (концентрированная H_2SO_4 , концентрированная и разбавленная HNO_3) при взаимодействии с металлами водород не выделяют, например:



Степень восстановления концентрированной серной кислоты зависит от активности металла-восстановителя, например:



Малоактивные металлы, например медь, ртуть, при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой реагируют по схеме:



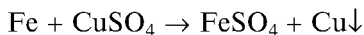
с разбавленной азотной кислотой — по схеме:



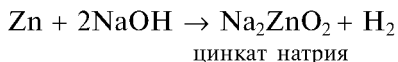
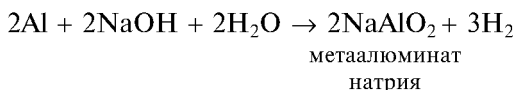
Очень разбавленная азотная кислота активным металлом восстанавливается до NH_4NO_3 , например:



3. Способность атомов металлов отдавать электроны наиболее ярко проявляется в реакциях с растворами солей. Например, при погружении железной пластинки в раствор соли меди(II) железо окисляется и переходит в раствор, а катионы меди(II) восстанавливаются до свободной меди, которая оседает на железной пластинке:



4. Некоторые металлы, например цинк, алюминий, хром, могут взаимодействовать с щелочами, образуя соли (алюминаты, цинкаты, хроматы) соответствующих слабых кислот, например:



Физические свойства. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях — твердые вещества. В компактном состоянии (в виде пластинки, слитка) для металлов характерен блеск из-за отражения света от их поверхности. В тонкоизмельченном состоянии металлический блеск сохраняют только магний и алюминий, порошки остальных металлов имеют черный или темно-серый цвет.

Большинство металлов имеют белый серебристый цвет, не прозрачны, так как почти все они в одинаковой мере поглощают излучение длинных и коротких волн. Исключение составляют цезий и золото — желтого цвета, медь — желто-красного.

В технике металлы принято делить на следующие группы:

- по цвету: *черные* (железо, хром, марганец и их сплавы), *цветные* — все остальные;

- по плотности: *легкие* (плотность меньше 5 г/см^3), *тяжелые* (плотность больше 5 г/см^3); к легким металлам относятся литий, калий, кальций, алюминий и др.; примером тяжелых металлов служат олово, свинец, ртуть, железо; самым легким металлом является литий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$), самым тяжелым — осмий (плотность $22,5 \text{ г/см}^3$);

- по температуре плавления: *легкоплавкие* (температура плавления 350°C и ниже); *тугоплавкие* (температура плавления выше

350 °С); например, легкоплавкие: свинец — 327 °С, олово — 232 °С, натрий — 98 °С, калий — 63 °С, цезий — 28 °С и др.; тугоплавкие: железо — 1 539 °С, хром — 1 875 °С; самые тугоплавкие металлы — вольфрам, температура плавления которого 3 380 °С, и рений, имеющий температуру плавления 2 180 °С.

Самыми важными физическими свойствами металлов являются электрическая проводимость и теплопроводность. Эти виды проводимости обусловлены наличием во всех металлах свободных электронов. Наибольшую электрическую проводимость имеет серебро, затем — медь, золото, хром, алюминий, магний.

Из механических свойств для металлов характерны пластичность, ковкость, тягучесть.

Пластичность — это свойство металлов деформироваться без трещин под воздействием определенной нагрузки.

Ковкость — это свойство металлов деформироваться без трещин под влиянием сжатия при температуре ниже температуры плавления металла.

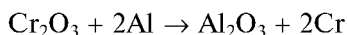
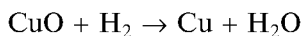
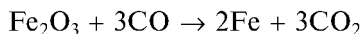
Способность металлов вытягиваться в нити называют *тягучестью*. Металлы с малой тягучестью хрупки, а металлы с большой тягучестью устойчивы на разрыв.

Наибольшей пластичностью, ковкостью и тягучестью обладает золото: из него можно изготовить пластинки толщиной 0,003 мм и вытянуть проволоку, невидимую невооруженным глазом. В наименьшей степени этими качествами обладают висмут и марганец.

Получение. В свободном состоянии в природе встречаются только некоторые металлы, например золото, платина, палладий, родий, осмий. Большинство металлов находятся в природе в виде соединений: оксидов, сульфидов, хлоридов, сульфатов, карбонатов и т. д. Эти соединения обычно присутствуют в смеси с другими, являющимися пустой породой; данную смесь соединений называют *рудой*.

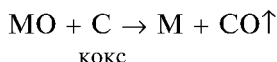
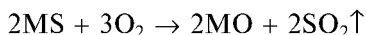
Первоначальной задачей при получении металла из руды является отделение пустой породы. Этот процесс называют *обогащением руд*. Затем из обогащенной руды в зависимости от ее химического состава путем восстановления получают металл.

В качестве восстановителей при получении металлов из их оксидов используют водород, оксид углерода(II), углерод или другой более активный металл, например:

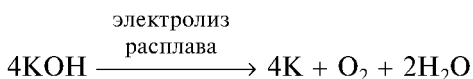
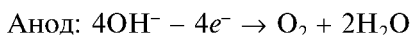
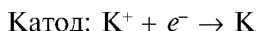


Процесс восстановления металлов из их оксидов металлом называют *металлотермией*.

Если для получения металлов используют сульфидные руды, то их сначала подвергают обжигу, затем образовавшиеся оксиды восстанавливают коксом:



Щелочные, щелочноземельные металлы получают электролизом расплавов их солей или гидроксидов. Например, при электролизе расплавленного КОН на катоде осаждается металлический калий, а на аноде выделяется кислород:



Сплавы. Твердые смеси, образующиеся при смешивании расплавленных металлов, называют *сплавами*. При смешивании расплавленных металлов происходит растворение одного металла в другом или образуется их химическое соединение.

Сплавы имеют различную природу:

- *сплавы — смеси* — при смешивании расплавленных металлов происходит только их взаимное растворение, а сплав представляет собой смесь атомов исходных металлов; например, сплавы висмут — кадмий, свинец — олово;

- *сплавы — твердые растворы* образуются в случае сходства кристаллических решеток составляющих сплав металлов; при затвердевании металлы кристаллизуются не раздельно, а образуют смешанные кристаллы, т. е. кристаллы, в узлах решеток которых располагаются попеременно ионы различных металлов; например, сплав медь — серебро;

- *сплавы — интерметаллические соединения* образуются когда при смешивании двух металлов получаются их химические соединения; например, сплав магний — свинец.

Металлы образуют сплавы не только друг с другом, но и с некоторыми неметаллами, например с углеродом, кремнием. Так, чугуны и сталь представляют собой сплавы железа с углеродом.

Свойства сплавов отличаются от свойств чистых металлов их составляющих. У сплавов выше твердость и прочность, меньше теплопроводность и электрическая проводимость, ниже температура плавления. Лишь плотность является средней величиной между плотностями входящих в состав сплава веществ.

Большой вклад в развитие науки о металлах и сплавах внесли русские ученые П. П. Аносов, Н. С. Курнаков. Благодаря работам Н. С. Курнакова по физико-химическому исследованию сплавов можно получать сплавы с заранее заданными свойствами: легкие, нержавеющие, жаропрочные и др.

Сплавы находят широкое применение. Отечественная промышленность выпускает более 5 000 различных сплавов. Назовем некоторые из них.

Чугун — сплав железа с небольшим (1,7—5 %) количеством углерода и металлургическими примесями (Mn, Si, P и др.). Применяется для изготовления различных машин, станин, решеток, для переплавки в сталь.

Сталь — сплав железа с небольшим (1,7 %) количеством углерода и металлургическими примесями (Cr, Mn, Si, Ni). Широко применяется в различных отраслях промышленности.

Дуралюмин — сплав алюминия с небольшим количеством меди, железа, кремния, марганца, магния. Имеет хорошие механические свойства вследствие легкости и прочности. Применяется в авиационной и автомобильной промышленности.

Бронза — сплав меди и олова. Бронза имеет сравнительно низкую (900—1 000 °С) температуру плавления. Хорошо отливается, обладает высокими механическими свойствами. Используется в машиностроении для изготовления частей машин (подшипники, поршневые кольца и т. д.), для художественных отливок.

Латунь — сплав меди с цинком разного состава. Применяется в машиностроении.

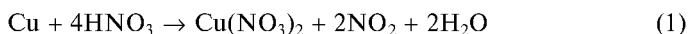
Мельхиор — сплав меди с никелем. Используется для изготовления посуды.

Баббиты — сплавы на основе олова и свинца с добавлением сурьмы и меди. Применяются для изготовления подшипников.

Пример выполнения задания

Задание. На 18 г сплава меди, серебра и золота подействовали концентрированной азотной кислотой с массовой долей кислоты 60 % (плотность 1,39 г/см³), при этом выделилось 6,72 л газа (н. у.). Определите массовую долю (%) металлов в сплаве. Сколько миллилитров кислоты было израсходовано на растворение сплава?

Решение. 1. Записываем уравнения реакций металлов сплава с концентрированной азотной кислотой:



2. На основе этих реакций вычисляем:

а) массу меди и серебра, входящих в состав сплава:

на $(64 + 108)$ г Cu, Ag приходится $3 \cdot 22,4$ л NO_2
 на x г Cu, Ag — $6,72$ л NO_2 $x = 17,2$ г;

б) объем 60%-го раствора азотной кислоты, израсходованного на растворение меди и серебра:

на $6 \cdot 63$ г HNO_3 приходится $3 \cdot 22,4$ л NO_2
 на x г HNO_3 — $6,72$ л NO_2 $x = 37,8$ г HNO_3 ,

тогда масса 60%-го раствора азотной кислоты составит:

$$m_1 = \frac{m \cdot 100 \%}{\omega}; \quad m_1 = \frac{37,8 \cdot 100}{60} = 63; \quad V = \frac{63}{1,39} = 45,3 \text{ мл.}$$

3. Определяем содержание металлов в сплаве. Составим два уравнения с двумя неизвестными.

Предположим, что масса меди $m(\text{Cu})$ в сплаве равна x граммов, тогда масса серебра $m(\text{Ag})$ будет равна $(17,2 - x)$ граммов. По уравнению (1) вычисляем объем газа, вытесненный из кислоты медью:

$$\begin{array}{l} 64 \text{ г Cu образуют } 44,8 \text{ л NO}_2 \\ x \text{ г Cu} \quad \text{—} \quad a \text{ л NO}_2 \end{array} \quad a = \frac{44,8x}{64}.$$

По уравнению (2) вычисляем объем газа, вытесненный из кислоты серебром:

$$\begin{array}{l} 108 \text{ г Ag образуют } 22,4 \text{ л NO}_2 \\ (17,2 - x) \text{ г Ag} \quad \text{—} \quad b \text{ л NO}_2 \end{array} \quad b = \frac{22,4(17,2 - x)}{108}.$$

Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$a + b = 6,72,$$

$$\frac{44,8x}{64} + \frac{22,4(17,2 - x)}{108} = 6,72,$$

$$\frac{1\,209,6x}{1\,728} + \frac{358,4(17,2 - x)}{1\,728} = \frac{11\,612,16}{1\,728},$$

$$\begin{aligned} 1\,209,6x + 358,4(17,2 - x) &= 1\,209,6x + 6\,164,48 - 358,4x = \\ &= 851,2x + 6\,164,48 = 11\,612,16, \end{aligned}$$

$$851,2x = 5\,447,68; \quad x = \frac{5\,447,68}{851,2} = 6,4 \text{ г Cu.}$$

Следовательно, в сплаве было 6,4 г Cu (35,5%), $17,2 - 6,4 = 10,8$ г Ag (60%), $18 - (6,4 + 10,8) = 0,8$ г Au (4,5%), т.е. сплав содержал 35,5% Cu, 60% Ag, 4,5% Au; объем израсходованной кислоты составил 45,3 мл.

Вопросы и задания

1. Чем отличаются физические свойства металлов от неметаллов?
2. Укажите наиболее распространенные способы получения металлов.
3. В какой последовательности будут восстанавливаться следующие катионы при электролизе их солей одинаковой концентрации (анод нерастворимый): Al^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Mn^{2+} ?
4. С водными растворами каких соединений будет реагировать никель: HBr , MnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , KOH ? Составьте уравнения реакций.
5. Какой металл не будет растворяться в концентрированной холодной серной кислоте: Hg , Al , Au , Ag , Mn ?
6. При действии на смесь алюминия и меди массой 4 г хлороводородной кислотой выделилось 3,36 л газа. Определите состав (%) смеси. (Ответ: 67,5 % Cu , 3,5 % Al .)

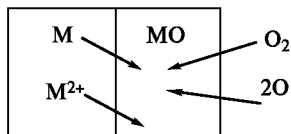
11.2. Коррозия металлов

Коррозией называют разрушение металлов под влиянием окружающей среды в результате химического или электрохимического взаимодействия с ней.

Различают два вида коррозии: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия обусловлена взаимодействием металлов с сухими газами или жидкостями, не являющимися электролитами.

Механизм химической коррозии сводится к диффузии атомов или ионов металлов сквозь постепенно уплотняющуюся пленку продуктов коррозии и встречной диффузии атомов или ионов кислорода (химическое окисление):



Примером газовой коррозии является взаимодействие металлов при высокой температуре с кислородом и другими газообразными активными средами: H_2S , SO_2 , галогенами, CO_2 и др.

Электрохимическая коррозия — разрушение металла при контакте двух разнородных металлов в присутствии электролита.

Механизм электрохимической коррозии основан на общих законах коррозионных гальванических элементов. Кратко рассмотрим принцип действия гальванического элемента.

Гальванический элемент — это прибор, вырабатывающий электрический ток в результате окислительно-восстановительных про-

цессов, происходящих на электродах, которые представляют собой металлы, разные по химической активности.

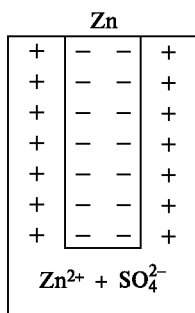
В кристаллической структуре металлов существует равновесие между атомами металла, ионами и электронами:



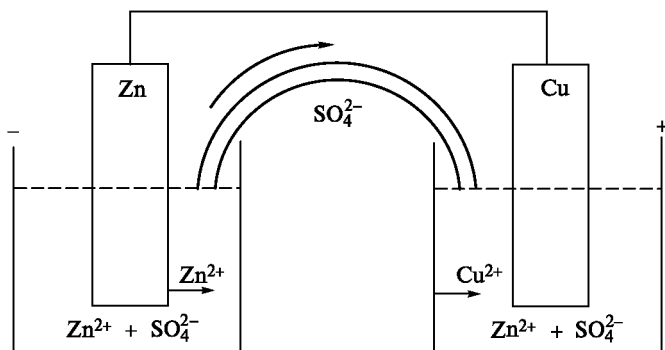
и металлические свойства выражены тем сильнее, чем больше концентрация свободных электронов.

При опускании металла в воду или в раствор собственной соли часть ионов металла переходит в жидкость под действием полярных молекул воды или анионов соответственно. В результате такого перехода жидкость в непосредственной близости к металлу заряжается положительно, металл — отрицательно.

Благодаря отрицательному заряду на металле к нему будут притягиваться перешедшие в раствор положительно заряженные ионы. Наступает динамическое равновесие. Возникает двойной электрический слой между металлом и окружающей средой, в результате устанавливается разность потенциалов, которую называют *электродным потенциалом металла*:



Возникновение электрического тока в гальваническом элементе связано с различной концентрацией свободных электронов в металлах и стремлением к ее выравниванию при контакте между ними:



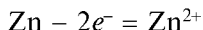
Электрод, отдающий электроны (процесс окисления), называют *анодом*; электрод, принимающий электроны (процесс восстановления) — *катодом*.

Анодом является более активный металл. Анод, как правило, разрушается (так как электроны перетекают к катоду, а ионы уходят в раствор).

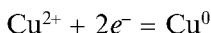
Процессы в гальванических элементах принято записывать в виде схем; например:



На электроде из цинка (аноде), погруженном в раствор соли ZnSO_4 , происходит процесс окисления:



На электроде из меди (катоде), погруженном в раствор соли CuSO_4 , происходит процесс восстановления:



Одновременно часть ионов SO_4^{2-} переходит по электрическому мостику в сосуд с раствором ZnSO_4 .

Необходимо обратить внимание на то, что у гальванических элементов отрицательный электрод называют анодом, положительный — катодом. В случае электролиза название электродов обратное: отрицательный электрод называют катодом (соединен с отрицательным полюсом), положительный — анодом (соединен с положительным полюсом).

Название электрода обусловлено процессом, протекающим на нем (на катоде — восстановление, на аноде — окисление).

При работе гальванической пары корродирует (разрушается) более активный металл.

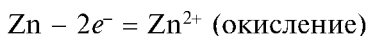
Рассмотрим примеры электрохимической коррозии.

При действии серной кислоты на технический цинк, содержащий примесь железа, на поверхности цинка возникает множество микрогальванических элементов:

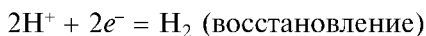


Анодом в этом элементе будет цинк, катодом — железо.

На аноде протекает процесс:



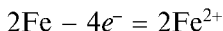
на катоде:



Рассмотренный пример относится к коррозии в кислой среде. По-другому протекает процесс коррозии в нейтральной среде. Окислителем в нейтральной среде будут не ионы водорода, а молекулы кислорода, растворенного в воде, которые на катоде

превращаются в ионы OH^- . Например, при коррозии технического железа во влажном воздухе протекают следующие реакции:

- на аноде

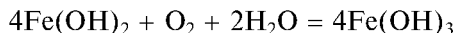


продуктом реакции является гидроксид железа(II);

- на катоде



Гидроксид железа(II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа(III):



Причиной электрохимической коррозии являются главным образом загрязнения, примеси, содержащиеся в металле, или неоднородность его поверхности. Электролитом может быть влажный воздух, в котором присутствуют растворенные газы — CO_2 , SO_2 и др.

Наличие электрогальванических пар и электролита обуславливает образование гальванических элементов.

Анодом являются частицы металла, катодом — загрязнения, примеси. На катоде идет разрядка ионов водорода или протекает процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите (в зависимости от pH среды электролита). Анод разрушается.

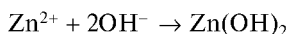
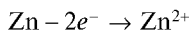
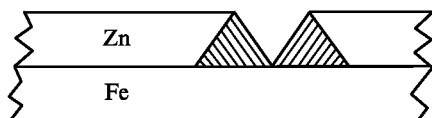
Коррозия приносит большой вред народному хозяйству: теряется большое количество металла, портятся и выходят из строя металлические конструкции, поэтому вопросам защиты металлов от коррозии придается огромное значение.

Способы защиты от коррозии многообразны. Основные из них следующие: нанесение защитных покрытий; изменение состава среды; применение электрохимических методов; применение сплавов.

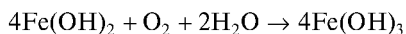
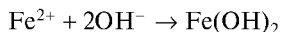
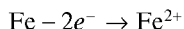
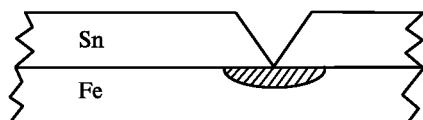
Основной метод борьбы с коррозией — это изоляция металла от агрессивной среды с помощью различных покрытий.

Большое распространение получили неметаллические покрытия: лаки, краски, эмали, пленки. Часто металл покрывают другими металлами, более коррозионно-стойкими. При нарушении покрытия обнажается часть защищаемого металла, и он вступает в контакт с внешней средой. Это вызывает коррозию вследствие образования гальванического элемента.

Причем разрушаться будет более активный металл. Например, при коррозии оцинкованного железа происходят следующие процессы:



Так как цинк — более активный металл и является в данном гальваническом элементе анодом, он будет разрушаться, а железо будет сохраняться до тех пор, пока не разрушится весь защитный слой цинка. Покрытие более активным металлом называют анодным. Металлы менее активные, чем защищаемые металлы, образуют катодные покрытия. Так, олово, нанесенное на железо, образует катодное покрытие (луженое железо). При нарушении защитного слоя коррозии будет подвергаться само железо, так как железо в данном случае является анодом, а олово — катодом:



Применяется противокоррозионная защита, основанная на химическом изменении поверхности металла: оксидирование, анодирование, воронение, фосфатирование.

Используют и такой метод защиты металлов от коррозии, как изменение состава среды. Он заключается в удалении вредных примесей из окружающей металл среды; например, удаление солей и кислорода из воды, используемой в паровых котлах.

Широко применяют *электрохимические методы* защиты от коррозии. Различают катодную защиту и протекторную.

Катодная защита состоит в том, что вся поверхность сооружения искусственно делается катодом (присоединение к катоду внешнего источника тока).

Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой металлической конструкции прикрепляют кусок или пластинку более активного металла (этот металл разрушается, защищая конструкцию). Этим методом защищают днища кораблей, трубы, кабели.

И, наконец, многие сплавы (сплавы с хромом, молибденом, никелем) обладают значительной стойкостью против коррозии.

Вопросы и задания

1. Какие существуют способы защиты металлов от коррозии?
2. Объясните принцип действия гальванического элемента.
3. Как протекает коррозия луженого (покрытого оловом) железа, если слой олова поврежден?
4. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии?
5. Почему железо подвергается коррозии во влажном воздухе? Чем отличается коррозия железа в кислой среде от коррозии в нейтральной?
6. Анодным или катодным покрытием является никель: а) для цинка; б) для серебра? В чем сущность электрохимической коррозии?

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ (ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

Изучив главу, следует:

знать свойства, способы получения и применение щелочных металлов и их соединений;

уметь составлять уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства и способы получения металлов главной подгруппы I группы и их важнейших соединений.

12.1. Общая характеристика

Щелочные металлы занимают главную подгруппу первой группы Периодической системы Д.И. Менделеева. К ним относятся *литий* Li, *натрий* Na, *калий* K, *рубидий* Rb, *цезий* Cs, *франций* Fr.

Атомы щелочных металлов на внешнем квантовом слое имеют один электрон. Предпоследний квантовый слой имеет устойчивую конфигурацию благородного газа s^2p^6 (атом лития $1s^2$).

Некоторые свойства атомов щелочных металлов приведены в табл. 12.1.

От лития к францию с ростом порядкового номера элемента увеличивается радиус атома. В этом же ряду возрастает восстановительная активность щелочных металлов.

Это мягкие металлы. Температура плавления у них низкая, порядка 30—180°C, и закономерно уменьшается от лития к цезию.

Вследствие большой химической активности щелочные металлы находятся в природе только в виде соединений. Наиболее распространены соединения натрия и калия, соединения других щелочных металлов встречаются очень редко.

По химическим свойствам щелочные металлы похожи между собой, образуют в основном соединения с ионной связью, так как легко отдают свой s -электрон с внешней оболочки.

На воздухе щелочные металлы быстро окисляются. Для предотвращения окисления их хранят в закрытых сосудах под слоем керосина.

При нагревании на воздухе они сгорают с образованием пероксидов (за исключением лития, образующего Li_2O).

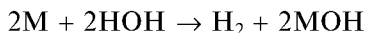
Пары щелочных металлов интенсивно окрашивают пламя: Li — в красный цвет, Na — в желтый, K — в фиолетовый, Rb — в фиолетово-розовый, Cs — в голубой. Щелочные металлы легко

Таблица 12.1. Некоторые свойства атомов щелочных металлов

Элемент		Порядковый номер	Распределение электронов на внешнем слое	Атомный радиус, нм	Потенциал ионизации $M - e^- \rightarrow M^+$, эВ	Твердость по шкале Мооса	Температура плавления, °С	Распространенность в земной коре, мас. %
Название	Символ							
Литий	Li	3	$2s^1$	0,158	5,40	0,6	179,5	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Натрий	Na	11	$3s^1$	0,171	5,14	0,4	97,7	2,64
Калий	K	19	$4s^1$	0,216	4,34	0,5	63,5	2,40
Рубидий	Rb	37	$5s^1$	0,228	4,17	0,3	38,7	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Цезий	Cs	55	$6s^1$	0,252	3,89	0,2	28,5	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Франций	Fr	87	$7s^1$	—	—	—	—	—

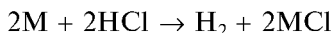
взаимодействуют с галогенами, серой. При нагревании с водородом дают гидриды.

В ряду напряжений все эти металлы располагаются до водорода. Они легко (со взрывом) окисляются водой, образуя гидроксиды, при этом металл вытесняет из воды водород по уравнению



Гидроксиды щелочных металлов — гигроскопичные вещества, легко поглощают CO_2 из воздуха, разъедают стекло. В водных растворах полностью диссоциируют.

Щелочные металлы окисляются кислотами:



где M — щелочной металл.

Большинство солей щелочных металлов бесцветны, хорошо растворимы в воде. Соли щелочных металлов проявляют все свойства солей. Соли натрия и калия широко применяют в технике, медицине, сельском хозяйстве.

Вопросы и задания

1. Почему щелочные металлы всегда проявляют положительную степень окисления?
2. Почему щелочные металлы требуют строгого соблюдения правил техники безопасности?
3. В трех склянках под слоем керосина содержатся щелочные металлы: литий, натрий, калий. Как определить, в какой склянке какой металл?

4. Как получают щелочные металлы? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

5. Вычислите, сколько литров водорода выделилось при взаимодействии с водой щелочного металла.

6. При взаимодействии с водой 7,4 г сплава лития с натрием выделилось 6,72 л газа (н.у.). Каков состав (%) сплава? (Ответ: 37,8 % Li, 62,2 % Na.)

12.2. Натрий, калий и их соединения

Натрий и калий

Нахождение в природе. В природе натрий и калий в свободном состоянии не встречаются. Они входят в состав различных минералов: силикатов, хлоридов, нитратов, сульфатов.

К самым важным соединениям натрия относятся NaCl (каменная, или поваренная, соль), NaNO₃ (натриевая, или чилийская, селитра), Na₂CO₃ (сода), Na₂B₄O₇·10H₂O (бура).

Соединения калия менее распространены, чем соединения натрия. Наиболее важными минералами калия являются сильвин KCl, карналлит KCl·MgCl₂·6H₂O, калийная селитра KNO₃, алюмокалиевые квасцы KAl(SO₄)₂, сильвинит KCl·NaCl.

Присутствует калий в золе некоторых растений в виде карбоната K₂CO₃ (поташ).

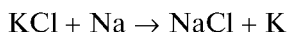
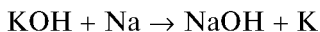
Получение. Натрий и калий получают электролизом расплавов хлоридов и щелочей. При электролизе расплава хлорида натрия при температуре 800 °С на катоде выделяется металлический натрий, на аноде — хлор.

Электролиз расплава хлорида калия протекает аналогично. Обычно используют ту же аппаратуру. Для понижения температуры плавления к KCl добавляют фторид натрия. Недостатком этого метода является то, что при высокой температуре в результате испарения теряется значительная часть калия, быстро портится аппаратура, поэтому получение калия электролизом расплавов практически не используется.

При электролизе расплава NaOH на катоде осаждается металлический натрий, на аноде выделяется кислород.

Чтобы щелочной металл не взаимодействовал с кислородом, катодное пространство отделено от анодного сеткой из стали.

Калий в промышленности получают по обменным реакциям между металлическим натрием и KOH (или KCl):



Физические свойства. Натрий и калий — серебристо-белые (на свежем срезе) металлы, мягкие (твердость по шкале Мооса 0,4 и

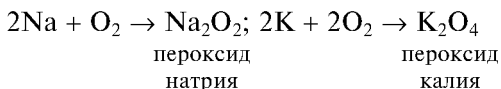
0,5 соответственно), легко режутся ножом; легкие металлы — плотность калия $0,86 \text{ г/см}^3$ при температуре 20°C , натрия $0,97 \text{ г/см}^3$; легкоплавкие — температура плавления натрия $97,7^\circ\text{C}$, калия $63,5^\circ\text{C}$; хорошо проводят электрический ток; пары натрия окрашивают пламя горелки в желтый цвет, калия — в фиолетовый.

Химические свойства. Как отмечалось, атомы натрия и калия легко отдают электроны, являются сильными восстановителями.

1. С металлами калий и натрий образуют сплавы. Известен ряд сплавов этих металлов с ртутью, свинцом, оловом, алюминием.

2. Металлические натрий и калий взаимодействуют со многими неметаллами: очень активны по отношению к кислороду, галогенам, сере, фосфору и т.д. Калий инертен по отношению к азоту, кремнию, бору.

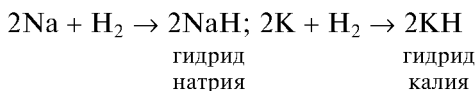
При взаимодействии этих металлов с кислородом воздуха образуются пероксиды:



При непосредственном взаимодействии натрия и калия с галогенами получаются соли:

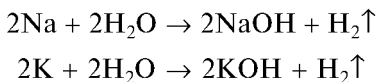


При нагревании Na и K в атмосфере водорода при температуре $350\text{—}400^\circ\text{C}$ получают гидриды этих металлов:

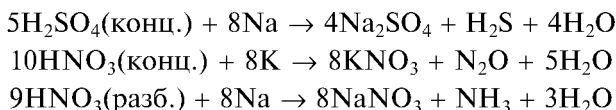


В гидридах водород электроотрицателен.

3. Натрий и калий бурно взаимодействуют с холодной водой, вытесняя водород. Реакция идет с выделением большого количества теплоты. Выделившийся водород воспламеняется. С калием эта реакция протекает энергичнее:



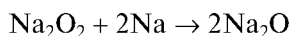
4. Натрий и калий вытесняют водород из кислот-неокислителей (HCl, H_3PO_4 , H_2SO_4 (разб.)), а при взаимодействии с кислотами-окислителями (H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (конц.), HNO_3 (разб.)) водород не выделяется (образуются соответственно H_2S , N_2O , NH_3); например, с кислотами-окислителями:



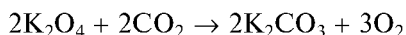
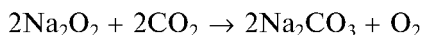
Применение. Натрий и калий используют как теплоносители в ядерных энергетических установках. Натрий в сплаве со свинцом применяют для изготовления подшипников; в металлургии натрий служит восстановителем при получении редких металлов (Ta, Zr) методом металлотермии; как катализатор в органическом синтезе. Основное применение металлического калия — приготовление пероксидов, служащих для регенерации кислорода (на подводных лодках). Калий как биогенный элемент — постоянная составная часть растений и животных, участвует в регуляции сокращения сердца и других мышц, поддерживает осмотическое давление в клетках.

Соединения натрия и калия

Оксиды натрия и калия, как уже отмечалось, не могут быть получены при непосредственном взаимодействии кислорода с металлом. Их можно получить только при нагревании соответствующего пероксида, щелочи, нитрата или нитрита с металлом, например:



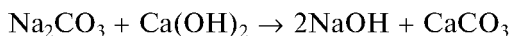
Оксиды калия и натрия обладают ярко выраженными основными свойствами. Реагируют с водой, кислотой, кислотными оксидами. Практического значения они не имеют. Пероксиды имеют практическое значение. Пероксиды натрия и калия используют в системах жизнеобеспечения подводных лодок:



Так как пероксиды являются сильными окислителями, их используют в различных окислительно-восстановительных процессах, например при отбеливании тканей.

Гидроксиды натрия и калия в промышленности получают химическим и электрохимическим методами.

Химический метод состоит в следующем: на разбавленный раствор карбоната натрия действуют гидроксидом кальция:



Эта реакция называется *реакцией каустификации* (поэтому NaOH в быту называют *каустической содой*). Затем нерастворимый карбонат кальция отфильтровывают, а водный раствор NaOH упаривают без доступа воздуха.

Электрохимический метод основан на электролизе насыщенных водных растворов хлоридов щелочных металлов. Полученный раствор щелочи с хлоридом выпаривают. Так как растворимость

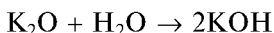
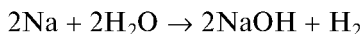
хлоридов натрия и калия ниже, чем гидроксидов, при выпаривании хлориды будут выкристаллизовываться.

При электролизе водных растворов NaCl и KCl нельзя допускать соприкосновения выделившегося на аноде хлора с щелочью, образующейся в катодном пространстве, так как может произойти реакция



С этой целью используют электролитические ячейки с диафрагмой с ртутным катодом.

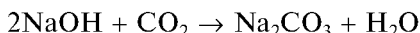
В лаборатории гидроксиды натрия и калия получают действием воды на эти металлы или на их оксиды, например:



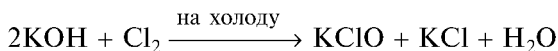
Сильные основания KOH и NaOH нацело диссоциируют в расплаве и растворе, проявляют все свойства оснований:

- а) взаимодействуют с кислотными оксидами;
- б) вступают в реакции с кислотами (реакции нейтрализации);
- в) реагируют с растворами солей.

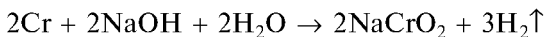
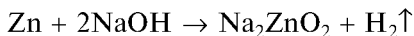
Хранят NaOH и KOH в закрытых сосудах, так как они легко вступают во взаимодействие с оксидом углерода(IV), который находится в воздухе:



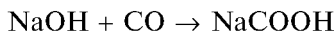
Щелочи взаимодействуют с галогенами (хлором, бромом):



В щелочах растворяются некоторые металлы, например цинк, алюминий, олово, хром:



С раствором NaOH оксид углерода(II) образует соль муравьиной кислоты — формиат натрия:



формиат натрия

Гидроксиды калия и натрия — это твердые белые вещества, очень гигроскопичные. Плавятся при температуре 328 °С (NaOH) и 360 °С (KOH). Хорошо растворяются в воде. Разъедают ткани, кожу, бумагу.

Главным потребителем NaOH (каустической соды) являются кожевенная, текстильная промышленность; используется в производстве искусственных волокон для омыления жиров, очистки нефтепродуктов, в щелочных аккумуляторах. Гидроксид калия необходим для производства жидкого мыла.

Все соли натрия и калия хорошо растворяются в воде и могут быть получены разнообразными реакциями, которые подробно рассматривались в разделе «Общая химия». Солям натрия и калия присущи все свойства солей (см. в том же разделе).

Из солей натрия и калия широкое применение имеют:

- хлорид натрия NaCl для производства соды, хлора, соляной кислоты, водорода; в текстильной промышленности; в металлургических процессах в качестве флюса для защиты сплавов от окисления; в медицине; в пищевой промышленности;

- нитрат натрия NaNO₃ как азотное удобрение для кормовых корнеплодов;

- карбонат натрия Na₂CO₃ (известный под названием *соды*) в керамической, стекольной, цементной, бумажной, текстильной, мыловаренной промышленности;

- сульфат натрия Na₂SO₄ для обработки хлопчатобумажных тканей, в производстве соды, стекла, в медицине;

- хлорид калия KCl для получения соединений калия (KOH, K₂CO₃, K₂SO₄ и др.);

- карбонат калия K₂CO₃ в стекольной промышленности;

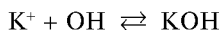
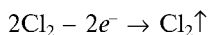
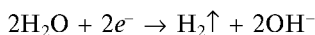
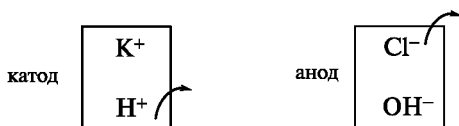
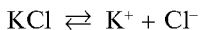
- нитрат калия KNO₃ как удобрение, в производстве стекла, для приготовления черного пороха.

Около 90 % добываемых соединений калия используют как удобрения, а также в медицине, фотографии, производстве стекла, мыла, красок, кожи.

Пример выполнения задания

Задание. При электролизе 331,7 мл 20%-го раствора KCl (плотность 1,125 г/см³) на катоде и аноде выделились газы. Газ с анода был пропущен через горячий раствор KOH. Определите объемы (н.у.) выделившихся газов и массу образовавшейся соли KClO₃.

Решение. 1. Электролиз раствора KCl протекает по схеме:



Таким образом, на катоде выделяется водород, на аноде — хлор, вблизи катода — раствор КОН:



2. По уравнению реакции (1) находим объемы выделившихся газов:

$$m(\text{раствора KCl}) = 331,7 \text{ мл} \cdot 1,125 \text{ г/мл} = 373,2 \text{ г},$$

$$m(\text{KCl}) = \frac{373,2 \text{ г} \cdot 20 \%}{100 \%} = 74,5 \text{ г},$$

на $2 \cdot 74,5 \text{ г KCl}$ приходится $22,4 \text{ л H}_2$ и $22,4 \text{ л Cl}_2$

на $74,5 \text{ г KCl}$ — $x_1 \text{ л H}_2$ и $x_2 \text{ л Cl}_2$

$$x_1 = 11,2 \text{ л H}_2; x_2 = 11,2 \text{ л Cl}_2.$$

3. С горячим раствором КОН хлор взаимодействует по реакции



Из уравнения реакции (2) находим массу образующейся соли KClO_3 :

на $3 \cdot 22,4 \text{ л Cl}_2$ приходится $122,5 \text{ г KClO}_3$

на $11,2 \text{ л Cl}_2$ — $x \text{ г KClO}_3$ $x = 20,4 \text{ г}.$

Таким образом, выделилось $11,2 \text{ л H}_2$, $11,2 \text{ л Cl}_2$ и образовалось $20,4 \text{ г KClO}_3$.

Вопросы и задания

1. Как получить калий?
2. Можно ли получить раствор калия в воде? Почему?
3. Какие соединения натрия и калия наиболее распространены в природе?
4. Почему натрий и калий хранят в закрытой посуде под слоем керосина?
5. Как отличить натрий от калия?
6. Щелочной металл массой $7,8 \text{ г}$ при реакции с водой вытесняет газ объемом $2,24 \text{ л}$ (н. у.). Какой это металл?
7. Натрий массой 46 г растворили в 74 г воды. Вычислите массовую долю (%) полученного раствора. (Ответ: $67,8 \%$.)
8. Сколько калия получится: а) при электролизе расплава $14,9 \text{ г KCl}$; б) реакцией обмена между KCl массой $9,8 \text{ г}$ и металлическим натрием? (Ответ: а) $7,8 \text{ г}$; б) $15,6 \text{ г}$.)
9. Что представляют собой по химическому составу: а) поташ; б) каустическая сода; в) сода питьевая; г) сода?
10. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
а) $\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3$;
б) $\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3$.
11. С какими из перечисленных веществ будет реагировать гидроксид калия: BaO , CO , Cl_2 , H_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Приведите уравнения реакций.

12. Как получить гидроксид калия? Напишите уравнения не менее четырех реакций.

13. Какие из приведенных солей будут подвергаться гидролизу: KNO_3 , Na_2S , NaHCO_3 , K_3PO_4 ? Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

14. При взаимодействии 5,8 г смеси KOH и NaOH с серной кислотой образовалось 14 г сульфатов. Определите массовую долю (%) гидроксидов в смеси. (*Ответ:* 48,3 % KOH , 51,7 % NaOH .)

15. Кристаллогидрат соды массой 5 г после удаления кристаллизационной воды весит 1,85 г. Вычислите массовую долю (%) воды в кристаллогидрате и выведите его формулу.

16. Через охлажденный раствор NaOH пропустили 1,12 л хлора (н.у.). Сколько миллилитров 40%-го раствора NaOH (плотность 1,25 г/см³) потребуется для растворения всего хлора? (*Ответ:* 8 мл.)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА I ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать положение металлов побочной подгруппы I группы в Периодической системе; особенности строения их атомов; свойства, способы получения и применение одного из типичных представителей подгруппы — меди и ее соединений;

уметь находить сходство и различие в свойствах металлов побочной подгруппы I группы.

*13.1. Общая характеристика

К побочной подгруппе I группы Периодической системы относятся переходные металлы: *медь* Cu, *серебро* Ag, *золото* Au.

Атомы этих металлов на внешнем квантовом слое имеют по одному электрону, а на предпоследнем — по восемнадцать электронов. Это отличает их от щелочных металлов, которые на предпоследнем слое имеют по восемь электронов. Этим определяется различие в свойствах элементов главной и побочной подгрупп I группы.

Металлы побочной подгруппы могут терять электроны с последнего и предпоследнего уровней, проявляя различные степени окисления:

Cu	+1	или +2
Ag	+1	(реже +2)
Au	+1	или +3

Устойчивыми являются следующие состояния: для меди — двухвалентное, для серебра — одновалентное, для золота — одно-, трехвалентное.

Все металлы побочной подгруппы относятся к цветным, являются тяжелыми. Они ковкие, легко протягиваются в проволоку.

Металлы побочной подгруппы устойчивы, относительно инертны (в ряду напряжений стоят после водорода). Химическая активность их уменьшается от Cu к Au. С кислородом непосредственно взаимодействует только медь, с серой — медь и серебро. С галогенами медь реагирует при комнатной температуре, серебро и золото — при нагревании. Медь и серебро растворяются в разбавленной азотной кислоте и при нагревании в концентрированной серной кислоте. Золото растворяется в «царской водке» (смесь HCl и

HNO₃ 3 : 1), в концентрированной H₂SeO₄, в HCl в присутствии окислителей (хлоратов, нитратов, перманганатов).

Низкая химическая активность металлов побочной подгруппы обуславливает их существование в природе в свободном состоянии, а также в виде различных минералов, из которых в основном и получают медь, серебро. Золото находится в свободном состоянии.

Металлы побочной подгруппы, а также их соединения находят широкое применение, прежде всего для получения различных сплавов, используемых в производстве ювелирных изделий, в электромеханической, электронной промышленности и др.

Вопросы и задания

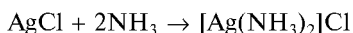
1. Почему щелочные металлы и металлы подгруппы меди расположены в I группе Периодической системы? Сравните их восстановительную способность.

2. Почему химическая активность металлов подгруппы меди уменьшается сверху вниз?

3. Чем обусловлены высокие значения плотности, температуры плавления, твердости металлов подгруппы меди по сравнению с щелочными металлами?

4. На 86 г сплава серебра с медью подействовали избытком разбавленной азотной кислоты. Объем выделившегося газа равен 11,2 л. Определите массовую долю (%) металлов в сплаве. (Ответ: 62,8 % Ag, 37,2 % Cu.)

5. Хлорид серебра(I) будучи нерастворим в воде легко растворяется в водном растворе аммиака по реакции



Напишите эту реакцию в ионной форме и охарактеризуйте полученную соль.

13.2. Медь и ее соединения

Медь

Нахождение в природе. В природе медь встречается в самородном состоянии. Она входит также в состав различных минералов:

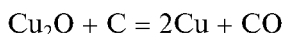
<i>Минерал</i>	<i>Содержание меди, %</i>
Халькопирит CuFeS ₂	34,6
Куприт Cu ₂ O	88,6
Малахит (CuOH) ₂ CO ₃	57,4

Большинство соединений меди входит в состав полиметаллических руд. Массовая доля меди в земной коре составляет 0,01 %.

Получение. Медь получают при переработке медных руд, в которых она находится в виде оксидов, сульфидов, карбонатов.

В зависимости от состава руды существует несколько методов ее переработки.

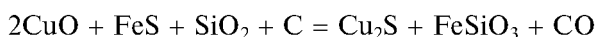
Выплавку меди из руд, содержащих оксиды, проводят путем прокаливания их с углем:



Процесс получения меди из сульфидных руд протекает в несколько стадий. Сначала сульфидную руду обжигают при свободном токе воздуха. При этом удаляется часть серы и образуется CuO :

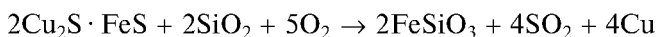


Затем образовавшийся оксид меди(II) при прокаливании ($1\ 200\ ^\circ\text{C}$) взаимодействует с сульфидом железа(II), коксом и песком по уравнению



При этом часть сульфида железа(II) растворяется в сульфиде меди(I) с образованием медного пека (штейна) $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, в котором меди содержится до 45 %.

Медный пек подвергается переработке в конверторе с песком SiO_2 (в качестве флюса):



Полученная медь называется черновой. Она содержит до 97 % Cu , а также примеси Fe , Pb , Zn , Sb , Au , Ag . Дальнейшая очистка меди проводится электролизом раствора соли меди. Очищаемая медь используется как анод, а катодом служит медная фольга. Электролитом является сульфат меди в серной кислоте. При электролизе на катоде оседает чистая медь.

Физические свойства. Медь — металл красного цвета, ковкий, пластичный. Обладает высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Плавится при температуре $1\ 083\ ^\circ\text{C}$.

Химические свойства. Исходя из положения меди в Периодической системе и строения ее атома можно предположить, какие степени окисления она способна проявлять в соединениях. Медь дает многочисленные устойчивые соединения со степенью окисления +2, ограниченное число соединений со степенью окисления +1.

С химической точки зрения медь относительно инертна, хотя может непосредственно взаимодействовать с рядом элементов.

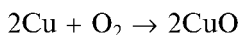
С металлами медь дает большое количество сплавов. Сплав меди с цинком — *латунь*, меди с никелем — *мельхиор*. Другие сплавы меди называют *бронзами*. Наиболее распространенные бронзы —

оловянная, свинцовая — применяются для изготовления подшипников. Бериллиевую бронзу, обладающую большой механической прочностью и коррозионной стойкостью, применяют в точных механизмах. Другие бронзы могут содержать Al, Mn, Fe и другие металлы.

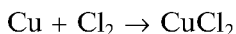
При обычной температуре медь очень медленно взаимодействует с кислородом воздуха, постепенно покрываясь зеленой пленкой основной соли. Эта пленка мешает дальнейшему окислению:



При нагревании медь окисляется полностью:

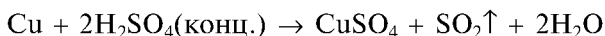
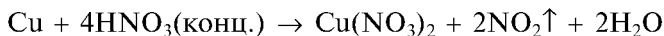
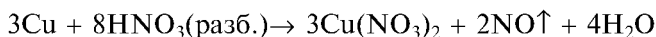


При комнатной температуре сухой хлор не реагирует с медью, в присутствии влаги реакция идет быстро:

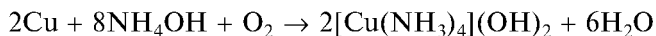


При нагревании медь энергично взаимодействует с серой, фосфором, кремнием с образованием соответственно CuS , Cu_3P_2 , Cu_2Si .

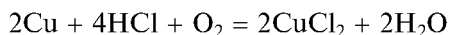
Металлическая медь может растворяться только в кислотах-окислителях:



Медь растворяется в аммиаке, образуя комплексные соединения:



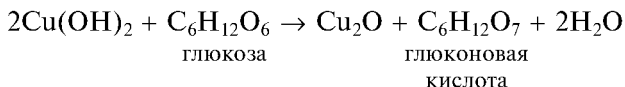
В присутствии кислорода при высокой температуре медь взаимодействует с хлороводородом:



Применение. Основными потребителями меди являются электротехника и металлургия. Свыше 50 % добываемой меди применяют в электротехнической промышленности, главным образом для изготовления электрических проводов. Около 30—40 % меди используют в металлургии — для выработки разнообразных сплавов с другими металлами, среди которых наибольшее значение имеют латуни, бронзы. Листовую медь применяют как кровельный материал для обшивки кораблей.

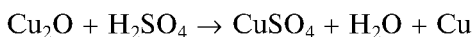
Соединения меди

Оксид меди(I) Cu_2O встречается в природе в виде минерала куприта. Получают оксид меди(I) в лаборатории взаимодействием гидроксида меди(II) с глюкозой:

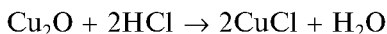


По физическим свойствам оксид Cu_2O представляет собой красные кристаллы, плохо растворимые в воде. Оксид Cu_2O обладает только основными свойствами.

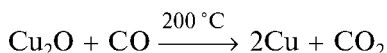
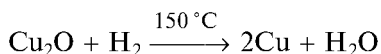
Растворяясь в кислородсодержащих кислотах, Cu_2O образует соли меди(II) и медь:



При растворении в галогеноводородных кислотах дает соли меди(I):

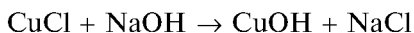


При нагревании с восстановителями оксид меди(I) легко восстанавливается до металла:

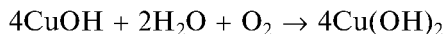


Оксид Cu_2O применяют в стекольной промышленности в качестве пигмента, а также для изготовления выпрямителей переменного тока.

Гидроксид меди(I) CuOH получают взаимодействием соли меди(I) с щелочами:

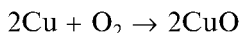


Соединение CuOH неустойчиво, легко окисляется до гидроксида меди(II):

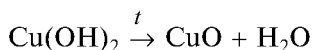


Оксид меди(II) CuO можно получить различными способами:

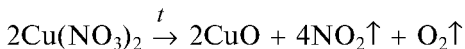
- окислением меди:



- нагреванием или прокаливанием гидроксида меди(II):

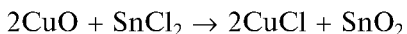


- нагреванием нитрата меди(II):

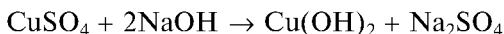


Оксид меди(II) обладает основными свойствами.

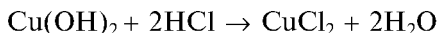
Горячие растворы хлорида олова(II) и солей железа(II) восстанавливают медь из CuO до степени окисления +1:



Гидроксид меди(II) Cu(OH)₂ получается в виде студнеобразного синего осадка при взаимодействии растворов солей двухвалентной меди с растворами щелочей:



Гидроксид Cu(OH)₂ обладает очень слабыми амфотерными свойствами: легко растворяется в кислотах и очень слабо в концентрированных щелочах



Гидроксид меди(II) может восстанавливаться до оксида меди(I) при нагревании со слабыми восстановителями:

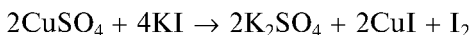


формальдегид

муравьиная
кислота

Многие соли меди(II) хорошо растворимы в воде, но подвержены гидролизу.

Под действием восстановителей соли меди(II) могут восстанавливаться до солей меди(I):



Если к раствору любой соли меди прилить избыток раствора NH₄OH, образуется аммиачное соединение ярко-синего цвета, хорошо растворимое в воде:



Эта реакция служит для качественного определения ионов меди Cu²⁺. Медь дает многочисленные комплексные соединения, например K[CuCl₂], K₂[Cu(CN)₄], Na₂[Cu(OH)₄] и т.д.

Из солей меди большой практический интерес представляют:

- сульфат меди(II) CuSO₄ · 5H₂O — для получения минеральной краски, в борьбе с вредителями сельскохозяйственных культур;

- гидроксокарбонат меди(II) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (малахит) — как поделочный камень, для изготовления красок.

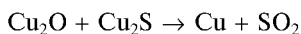
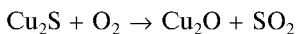
Вопросы и задания

1. Объясните причину образования зеленого налета на медных предметах. Как удалить этот налет?

2. С какими из следующих веществ будет реагировать медь: H_2O , AgNO_3 , MgCl_2 , KOH ? Напишите уравнения реакций.

3. Какое соединение образуется при кипячении CuCl_2 с кислородом и медными стружками в растворе HCl ? Какое соединение выделяется из раствора после разбавления его водой?

4. При выплавке меди из сульфидных руд происходят реакции

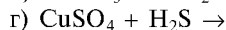
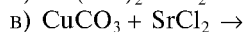
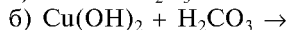
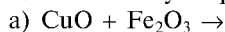


Напишите электронные схемы для данных реакций и расставьте коэффициенты.

5. Напишите уравнение реакции полного гидролиза раствора CuSO_4 .

6. Напишите уравнения реакций электролиза раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, если: а) анод угольный; б) анод медный.

7. В каком случае реакция будет осуществляться:



Закончите уравнения реакций.

8. Имеется смесь оксида меди(II), древесного угля и железных опилок. Как выделить каждое вещество физическим и химическим путем?

9. При действии на 17,8 г смеси оксида меди(II) и гидроксида меди(II) хлороводородной кислотой образовалось 5,4 г воды, а при действии на эту смесь водородом образовалось 1,8 г воды. Определите массовую долю (%) компонентов смеси, применив разные способы решения. (Ответ: 45 % CuO , 55 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$.)

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ (ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ)

Изучив главу, следует:

знать свойства, способы получения и применение щелочноземельных металлов, а также их соединений;

уметь сопоставлять свойства металлов подгруппы со свойствами щелочных металлов; составлять уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства и способы получения металлов главной подгруппы II группы; определять жесткость воды и применять важнейшие соединения металлов подгруппы.

14.1. Общая характеристика

К элементам главной подгруппы II группы Периодической системы относятся *бериллий* Be, *магний* Mg, *кальций* Ca, *стронций* Sr, *барий* Ba, *радий* Ra.

Атомы металлов главной подгруппы II группы на внешнем слое имеют по два электрона. Предпоследний слой, как и у щелочных металлов, имеет восемь электронов (s^2p^6). Исключение составляет бериллий, у которого на предпоследнем слое два электрона на s -подуровне. По восстановительной способности элементы этой подгруппы слабее, чем щелочные металлы.

Некоторые свойства атомов металлов главной подгруппы II группы приведены в табл. 14.1. Видно, что радиусы атомов возрастают от бериллия к радю, в этом же ряду увеличивается их металлическая активность.

Эти металлы мягкие, их твердость по шкале Мооса 1,5—4,0; все кроме радия относятся к легким металлам. Температуры кипения и температуры плавления этих металлов меняются неравномерно, объясняется это различием кристаллических решеток.

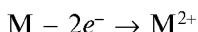
Металлы главной подгруппы II группы в свободном состоянии в природе не встречаются. В виде соединений самым распространенным является кальций.

У элементов главной подгруппы II группы много природных изотопов. Радий же в отличие от всех остальных является радиоактивным. Металлы Ca, Sr, Ba, Ra называют *щелочноземельными*, так как их оксиды (по терминологии алхимиков — «земли») с водой образуют щелочи. Бериллий и магний по свойствам несколько отличаются от щелочноземельных металлов. У бериллия есть сходство с алюминием, у магния — с цинком.

Таблица 14.1. **Некоторые свойства атомов щелочноземельных металлов**

Элемент		Порядковый номер	Атомный радиус, нм	Потенциал ионизации $M - 2e^- \rightarrow M^{2+}$, эВ	Твердость по шкале Мооса	Температура плавления, °С	Распространенность в земной коре, мас. %
Название	Символ						
Бериллий	Be	4	0,104	18,20	4,0	1 284	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Магний	Mg	12	0,128	15,10	2,5	651	2,35
Кальций	Ca	20	0,169	11,87	1,5	849	3,50
Стронций	Sr	38	0,183	10,86	1,8	771	0,035
Барий	Ba	56	0,206	10,19	3,0	710	0,05
Радий	Ra	88	0,204	9,96	—	700	$2,0 \cdot 10^{-10}$

Химические свойства щелочноземельных металлов определяются легкостью отдачи двух валентных электронов при действии окислителей по схеме:

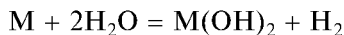


На воздухе металлы подгруппы неустойчивы (исключение Be), покрываются оксидной пленкой.

Кальций, стронций, барий хранят без доступа воздуха в герметически закрытых сосудах.

При нагревании щелочноземельные металлы энергично реагируют с водородом, галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием.

Кальций, стронций, барий разлагают воду при обычной температуре с выделением водорода и образованием гидроксидов, а бериллий и магний при нагревании:



Гидроксиды щелочноземельных металлов слабее, чем гидроксиды щелочных металлов. Они мало растворимы в воде, а их основной характер усиливается по группе сверху вниз: $Be(OH)_2$ — амфотерное соединение, $Mg(OH)_2$ — слабое основание, $Ca(OH)_2$ — сильное основание, $Ba(OH)_2$ — очень сильное основание.

С растворами кислот все они реагируют с образованием соответствующей соли. Большинство солей щелочноземельных металлов Ca, Sr, Ba мало растворимы; это фториды, сульфаты, фосфаты, хроматы.

1. В чем сходство и различие в свойствах щелочноземельных и щелочных металлов?
2. Почему металлы главной подгруппы II группы называют щелочноземельными?
3. Как получить щелочноземельные металлы? Можно ли их получить методом вытеснения из растворов солей?
4. У каких металлов главной подгруппы II группы металлические свойства выражены в наибольшей степени?
5. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать магний: H_2 , H_2O , F_2 , H_3PO_4 , KOH , NaNO_3 ?
6. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



7. Какие продукты образуются при горении бериллия на воздухе? Как они взаимодействуют с водой и кислотами?
8. При взаимодействии 15,7 г сплава кальция и бария с водой выделилось 3,36 л газа (н.у.) Определите массовую долю (%) металлов в сплаве. (Ответ: 87,3 % Ba, 12,7 % Ca.)

14.2. Кальций и его соединения

Кальций

Нахождение в природе. Кальций — один из распространенных элементов на Земле. Массовая доля кальция в земной коре составляет 3,5 %. Он занимает пятое место после O, Si, Al, Fe. В свободном состоянии кальций не встречается; распространен в природе в виде соединений: карбонатов, сульфатов, силикатов, боратов, фосфатов, галогенидов, которые входят в состав различных минералов. Особенно распространен кальций в виде карбоната кальция. Раковины, панцири морских животных образованы главным образом из карбоната кальция. Мел, известняк и мрамор являются его разновидностями.

Кальций — составная часть растительных и животных организмов. В организме человека 97 % Ca идет на образование костного скелета. Он является составной частью крови (помогает свертыванию), участвует в регулировании сердечной деятельности. Основными минералами кальция являются: кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F},\text{Cl})_2$, флюорит CaF_2 .

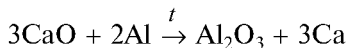
Получение. Металлический кальций в промышленности получают электролизом расплавленного хлорида кальция при температуре 780—830 °С. На катоде выделяется металлический кальций, на аноде — хлор:

на катоде $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}^0$

на аноде $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$

Хлор необходимо удалять из электролизера, не допускать его контакта с металлическим кальцием.

Другим промышленным способом получения кальция является нагревание CaO с порошком Al при температуре $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$:



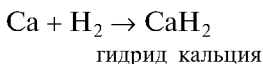
Пары кальция конденсируются на холодной поверхности.

Физические свойства. Кальций — металл серебристо-белого цвета; твердость по шкале Мооса 1,5, что способствует пластичности; хорошо прессуется, прокатывается, режется; температура плавления $850\text{ }^\circ\text{C}$; горит ярким оранжевым пламенем.

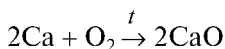
Химические свойства. Кальций — активный металл, на внешнем слое содержит два электрона, легко их отдает, проявляя всегда степень окисления +2.

1. Кальций образует сплавы с рядом металлов (Li , Mg , Cu , Zn , Ag , Hg). С ртутью дает амальгаму кальция.

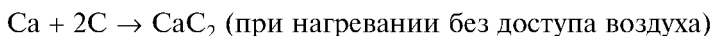
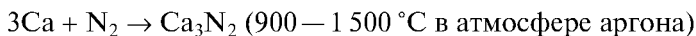
2. Кальций взаимодействует со многими неметаллами — при комнатной температуре реагирует с фтором, при нагревании — с водородом, кислородом, серой, азотом, фосфором, мышьяком, углеродом, кремнием, образуя соответствующие соединения:



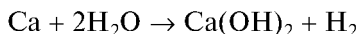
гидрид CaH_2 — соединение ионного типа, похожее на соль, анионом в нем является отрицательно заряженный водород;



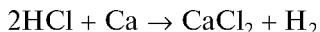
с сухим кислородом при обычной температуре кальций не взаимодействует;



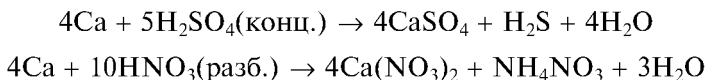
3. Кальций вытесняет водород из воды:



4. Кальций растворяется в кислотах:



Азотная и концентрированная серная кислоты взаимодействуют с кальцием медленно. Водород из этих кислот при этом не выделяется:



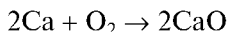
Применение. Чистый кальций применяют как восстановитель редких и редкоземельных металлов из их соединений, как компонент сплавов, в качестве поглотителя газов в электровакуумных приборах.

Соединения кальция

Оксид кальция CaO (*негашеную известь*) в промышленности получают обжигом известняка:

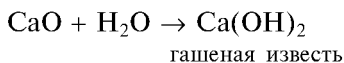


В лаборатории оксид кальция можно получить при сжигании металлического кальция в кислороде:

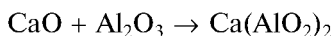
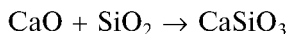


По физическим свойствам оксид CaO представляет собой порошок белого цвета, аморфный, плавящийся при температуре 2850°C .

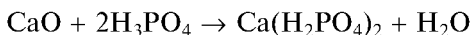
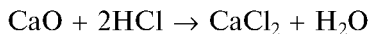
Негашеная известь взаимодействует с водой с выделением большого количества теплоты, образуя гидроксид кальция, который называют *гашеной известью*:



Оксид кальция взаимодействует с кислотными и амфотерными оксидами:

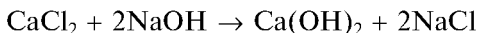


с кислотами:

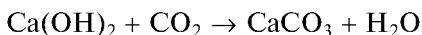


Оксид кальция применяют в строительном деле (для производства гашеной извести), металлургии (для футеровки печей, удаления серы из сплавов), сельском хозяйстве (для производства удобрений).

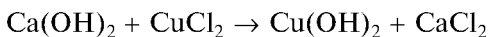
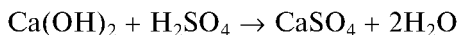
Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (*гашеную известь, пушонку*) получают действием на оксид кальция CaO водой или путем обработки растворимых солей кальция щелочами:



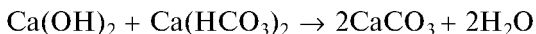
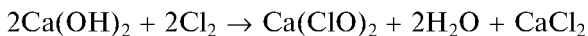
Гидроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — твердое белое вещество, мало растворимое в воде (в присутствии солей растворимость сильно повышается). Насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ называют *известковой водой*. Этот реактив позволяет обнаружить CO_2 . Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мутнеет при пропускании через него CO_2 вследствие образования осадка белого цвета CaCO_3 :



На этой реакции основаны вяжущие свойства извести. Гидроксид кальция является щелочью. Как и все щелочи, он взаимодействует с кислотными оксидами, кислотами, солями:



Гидроксид кальция реагирует также с хлором, гидрокарбонатом кальция:



Гашеную известь применяют в строительном деле, известковую воду (насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$) — в пищевой (сахарной) промышленности, сельском хозяйстве (для получения бордосской жидкости, которая используется для опрыскивания виноградников), кожевенной промышленности при дублении кожи.

Соли кальция — белые вещества с различной растворимостью в воде; проявляют все свойства солей. Широко применяются:

- карбонат кальция CaCO_3 — в химической промышленности и строительстве (подробнее о применении CaCO_3 см. подразд. 10.3);
- хлорид кальция CaCl_2 — для получения кальция, как осушитель газов в холодильном деле, в медицине;
- бромид кальция CaBr_2 — для получения светочувствительных материалов.

Применение солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ рассматривалось в соответствующих главах.

Соединения кальция необходимы для обеспечения жизнедеятельности клетки.

Жесткость воды. Жесткость воды зависит от содержания в ней растворимых солей кальция и магния $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, CaCl_2 , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 .

При этом различают временную (устраняемую) и постоянную жесткость воды.

Временная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, а *постоянная жесткость* — содержанием в ней хлоридов этих металлов.

Общая жесткость воды равна сумме временной и постоянной.

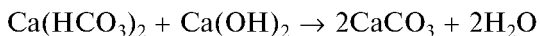
Жесткая вода обладает рядом отрицательных качеств: дает накипь, плохо мылится, в ней плохо развариваются продукты, поэтому перед употреблением ее умягчают, т. е. снижают или устраняют жесткость воды — уменьшают концентрацию ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Обычно это достигается путем обработки воды различными химическими веществами, которые приводят ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} в практически нерастворимые соединения.

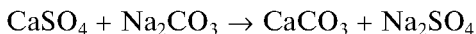
Временная жесткость может быть устранена при кипячении:



Временную жесткость также можно устранить прибавлением гашеной извести, при этом растворимый гидрокарбонат переходит в плохо растворимый карбонат:

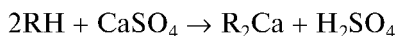


Постоянную жесткость устраняют только химическим путем — прибавлением соды:



Современным методом устранения жесткости воды является ионный обмен. Ионообменными материалами являются смолы, алюмосиликаты. Эти вещества практически нерастворимы, но способны обменивать содержащиеся в них ионы на ионы, подлежащие удалению из раствора.

Ионообменный материал, имеющий кислотный характер, называют *катионитом*, так как он извлекает из раствора катионы:



где R — высокомолекулярный радикал.

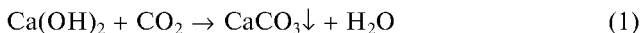
Ионообменный материал, имеющий основной характер, называют *анионитом*, так как он извлекает из раствора анионы.

Отработанные иониты подвергают регенерации, после чего они снова становятся пригодными для использования.

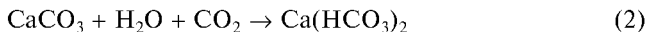
Пример выполнения задания

Задание. При пропускании оксида углерода(IV) через раствор гашеной извести массой 18,5 г с массовой долей 20 % выпавший вначале осадок растворился. Вычислите массу образовавшейся соли и объем (н.у.) газа, необходимый для полного растворения осадка.

Решение. 1. Напишем уравнения происходящих реакций:



Образовался осадок белого цвета CaCO_3 , который через некоторое время исчезает за счет образования растворимой соли гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



Суммируя уравнения реакций (1) и (2), получаем



2. Находим массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

$$m = \frac{m_1 \cdot 20\%}{100\%}; \quad m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{18,5 \text{ г} \cdot 20\%}{100\%} = 3,7 \text{ г.}$$

3. По уравнению реакции (3) вычисляем массу образовавшейся соли $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:

$$\begin{array}{l} \text{на } 74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ приходится } 162 \text{ г } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \\ \text{на } 3,7 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad x \text{ г } \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \quad \quad \quad x = 8,1 \text{ г} \end{array}$$

и объем CO_2 :

$$\begin{array}{l} \text{на } 74 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ приходится } 2 \cdot 22,4 \text{ л } \text{CO}_2 \\ \text{на } 3,7 \text{ г } \text{Ca}(\text{OH})_2 \quad \quad \quad \text{—} \quad \quad \quad x \text{ л } \text{CO}_2 \quad \quad \quad x = 2,24 \text{ л.} \end{array}$$

Вопросы и задания

1. Напишите электронную формулу атома кальция и распределите электроны по ячейкам. Почему кальций не может иметь валентность больше двух?

2. Напишите уравнения реакций взаимодействия кальция со следующими веществами: С, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, H_2O , H_2 .

3. Назовите продукт, который образуется на катоде и аноде при электролизе: а) расплава CaCl_2 ; б) раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Напишите уравнения химических реакций.

4. Почему кальций образует менее прочную, чем бериллий, кристаллическую решетку?

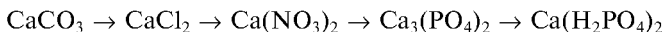
5. Определите массовую долю (%) раствора, полученного при взаимодействии 4 г кальция с 20 мл воды. (Ответ: 31 %.)

6. Определите массовую долю (%) кальция в доломите $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

7. Как получить $\text{Ca}(\text{OH})_2$, имея в наличии: H_2O , BaCl_2 , Са, CaO ?

8. Чем отличаются оксид и гидроксид кальция от оксида и гидроксида бериллия?

9. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

10. Как известно, гидроксид магния не растворяется в воде, но растворяется в присутствии нитрата аммония. Почему?

11. При прокаливании 15 г кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ выделилось 3,14 г воды. Какова формула кристаллогидрата?

12. Как отличить гашеную известь от измельченного в порошок известняка?

13. Каков химический состав гипса, мела, гашеной извести, негашеной извести, извести белильной, известняка?

14. Какие существуют способы устранения жесткости воды?

15. Какие соли придают воде жесткость?

16. Смесь мела и гашеной извести, содержащей 40 % карбоната кальция, обработана 20%-м раствором хлороводородной кислоты (плотность 1,12 г/см³). Вычислите массу взятой смеси, если при реакции выделилось 2,24 л газа (н. у.). Сколько миллилитров кислоты вступило в реакцию?

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА II ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать положение металлов подгруппы в Периодической системе, особенности строения атомов, свойства, способы получения и применение одного из типичных представителей подгруппы — цинка и его соединений;

уметь находить сходство и различие в свойствах металлов побочной подгруппы II группы.

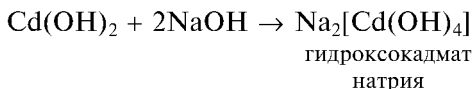
15.1. Общая характеристика

В побочную подгруппу II группы Периодической системы элементов Д. И. Менделеева входят следующие металлы: *цинк* Zn, *кадмий* Cd, *ртуть* Hg. Атомы этих элементов на внешнем слое имеют по два электрона — s^2 , на предпоследнем 18 электронов — $s^2p^6d^{10}$; d -подуровень этих металлов завершен. Во всех соединениях они двухвалентны. Только ртуть может проявлять степень окисления +1 ($-\text{Hg}-\text{Hg}-$). В отличие от элементов главной подгруппы II группы элементы побочной подгруппы менее реакционноспособны. При обыкновенной температуре они труднее окисляются и не взаимодействуют с водой, так как их защищает оксидная пленка.

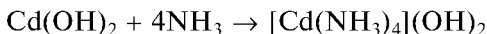
Цинк и кадмий химически более активны, чем ртуть. В ряду напряжений они находятся до водорода, тогда как ртуть располагается после водорода. Цинк в этом ряду находится среди активных металлов и легко растворяется в кислотах и растворах щелочей. Кадмий в растворах щелочей не растворяется, а в кислотах растворяется менее энергично, чем цинк. Ртуть не растворяется ни в растворах щелочей, ни в разбавленных кислотах, а растворяется лишь в некоторых кислотах-окислителях.

Металлы побочной подгруппы II группы в свободном состоянии имеют серебристо-белый цвет. Цинк при комнатной температуре хрупок, но при нагревании приобретает пластичность, легко прокатывается в листы. Кадмий хорошо куется и прокатывается в проволоку при обычных условиях, а при нагревании становится хрупким. Ртуть при обычных условиях существует в жидком состоянии.

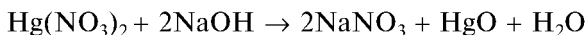
Оксиды металлов в воде практически нерастворимы. Гидроксиды цинка и кадмия растворяются в избытке щелочи:



а также в водном растворе аммиака:



Гидроксид ртути неустойчив и разлагается уже в момент образования:



В силу химической активности рассматриваемые металлы встречаются в природе в виде соединений, и только ртуть находится также в свободном состоянии.

Цинк и кадмий используют для получения сплавов, ртуть — в электротехнической промышленности.

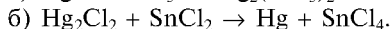
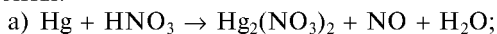
Соли цинка, кадмия и ртути находят широкое применение:

- сульфид кадмия CdS — для получения желтых масляных красок и цветных стекол;
- сульфат кадмия CdSO_4 — для получения фармацевтических препаратов;
- хлорид ртути(II) HgCl_2 — в медицине как сильнодействующее дезинфицирующее средство, в сельском хозяйстве при протравке семян, для дубления кожи, при крашении тканей, в изготовлении сухих электрических батарей;
- нитрат ртути(II) $\text{Hg(NO}_3)_2$ — как исходный материал для получения других соединений ртути, как реагент в аналитической химии;
- сульфат ртути(II) HgSO_4 — как катализатор в производстве некоторых органических веществ;
- хлорид ртути(I) Hg_2Cl_2 (каломель) — в производстве электродов, как катализатор в органическом синтезе.

Вопросы и задания

1. Как влияет температура на агрегатное состояние металлов побочной подгруппы II группы?
2. Как влияет положение металлов побочной подгруппы II группы в ряду напряжений на химические свойства? Окислительные или восстановительные способности металлов выражены в этом ряду?
3. Какие из следующих металлов: Zn, Cd, Hg — будут взаимодействовать с раствором KOH, какие — с разбавленной азотной кислотой? Напишите уравнения реакций.
4. Какие из следующих оксидов: ZnO, CdO, HgO — будут взаимодействовать с раствором NaOH? Напишите уравнения реакций.
5. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} при электролизе их смеси (концентрации катионов равны)?

6. Атомы ртути могут связываться друг с другом ковалентной связью, проявляя степень окисления +1. Для следующих окислительно-восстановительных реакций напишите электронную схему и расставьте коэффициенты:



15.2. Цинк и его соединения

Цинк

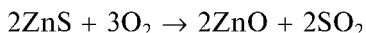
Нахождение в природе. В природе цинк встречается только в виде соединений: сульфидов, карбонатов, силикатов, которые входят в состав различных минералов. Важнейшими минералами цинка являются: ZnS , ZnCO_3 , Zn_2SiO_4 , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Природные соединения цинка входят в состав полиметаллических руд, которые помимо цинка содержат соединения различных металлов: Fe, Cu, Sn, Pb и др.

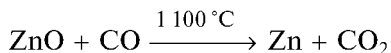
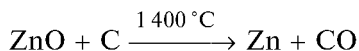
Получение. Металлический цинк в промышленности получают двумя методами: электролитическим и термическим восстановлением.

Из полиметаллических руд, содержащих кроме ZnS сульфиды других металлов, методом селективной флотации извлекают ZnS .

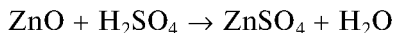
При обжиге концентрата сульфида цинка в обжиговых печах образуется оксид цинка:



Металлический цинк получают при термическом восстановлении ZnO различными восстановителями: CO, C, H_2 и др.:



Для получения цинка электролитическим методом оксид ZnO , полученный при обжиге сульфида цинка, растворяют в разбавленной H_2SO_4 :



Полученный ZnSO_4 подвергают электролизу.

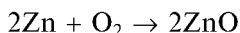
Физические свойства. Цинк — блестящий металл, серебристо-голубоватого цвета. На воздухе покрывается пленкой оксида цинка и поверхность его тускнеет. Относится к тяжелым металлам (плотность $7,13 \text{ г/см}^3$). При обычной температуре и при температуре выше 200°C довольно хрупок. При температуре $100\text{—}150^\circ\text{C}$

пластичен, легко вытягивается в проволоку, прокатывается в листы.

Химические свойства. Цинк является довольно активным металлом, на внешнем слое у него два электрона, которые легко отдает, проявляя всегда степень окисления +2.

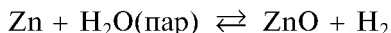
1. Цинк образует сплавы с рядом металлов (Al, Cu, Mg, Ca, In, Fe, Pb и т.д.). Из сплавов наиболее важными являются латуни: сплав меди с цинком — желтая латунь, сплав 85 % Zn, 5 % Al, 10 % Cu — белая латунь.

2. Цинк взаимодействует со многими неметаллами. При обычной температуре в сухом воздухе цинк окисляется медленно. В присутствии влаги поверхность цинка покрывается прочной защитной пленкой из оксида цинка и основного карбоната. Пленка предохраняет цинк от разрушения. При нагревании на воздухе цинк сгорает, образуя оксид цинка:

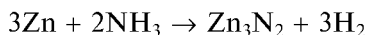
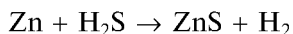


Цинк реагирует с галогенами, серой, фосфором и другими неметаллами с образованием соответственно ZnCl_2 , ZnS , Zn_3P_2 .

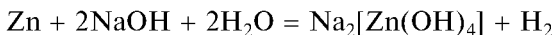
3. Цинк взаимодействует со многими сложными веществами. Цинк не разлагает воду, так как на его поверхности образуется пленка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которая практически нерастворима и препятствует дальнейшему течению реакции. Цинк, нагретый до температуры плавления, разлагает пары воды:



Цинк взаимодействует с сероводородом при нагревании, с газообразным аммиаком:



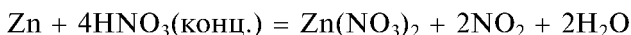
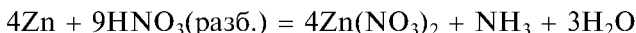
Цинк — амфотерный элемент, он растворяется в концентрированных щелочах с образованием гидроксоцинката:

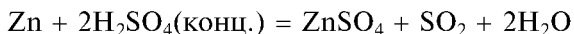


Цинк растворяется в водном растворе аммиака с образованием аммиаката (комплексной соли):



Цинк легко растворяется в разбавленных кислотах с выделением водорода. При взаимодействии цинка с кислотами-окислителями водород из этих кислот не выделяется:





Металлический цинк вытесняет менее активные металлы (Cu, Ag, Hg, Au) из их солей.

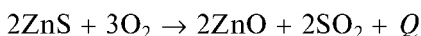
Применение. Цинк широко используют в промышленности в виде сплавов: с медью — латуни, с алюминием и медью — антифрикционные сплавы, со свинцом — типографские сплавы. Около 40 % мирового производства цинка расходуется на защиту железа и стали от коррозии. Цинковая пыль используется в качестве восстановителя при действии на растворы меди, золота, кадмия, редких элементов.

Листовой цинк широко применяют для изготовления различных гальванических элементов, клише в типографии, хозяйственных товаров.

Соединения цинка

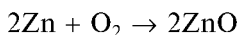
Оксид цинка(II) ZnO встречается в природе в виде минерала цинката.

В промышленности ZnO получают при обжиге сульфида цинка:

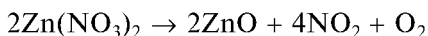
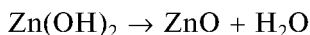


В лаборатории оксид цинка может быть получен несколькими способами:

- сжиганием металлического цинка

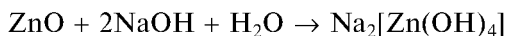
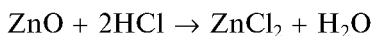


- прокаливанием гидроксида и солей цинка

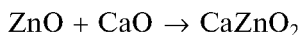
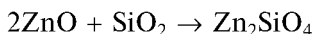


Оксид ZnO представляет собой кристаллы белого цвета, желтеющие при нагревании, плохо растворимые в воде.

Оксид цинка обладает амфотерными свойствами. Он растворяется как в кислотах, так и в щелочах:



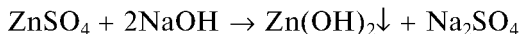
При сплавлении ZnO взаимодействует с кислотными и основными оксидами:



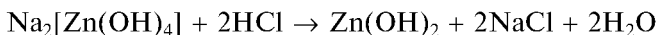
Оксид цинка находит широкое применение как катализатор во многих химических процессах. Применяется для получения метал-

лического цинка. В строительном деле — для изготовления малярной краски — цинковых белил. Входит в состав специальных сортов стекла. Используется в качестве наполнителя в резиновой промышленности и в производстве линолеума. Находит применение в медицине для изготовления мазей, паст, суспензий.

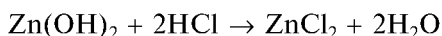
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ можно получить при добавлении к солям цинка щелочи. В результате образуется белый осадок:



Образуется гидроксид и при обработке цинката кислотой:



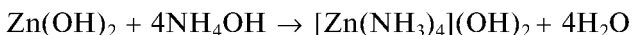
Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства — легко растворяется в кислотах и щелочах:



или



Гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака, при этом образуется аммиакат цинка:



Из солей цинка наибольшее значение имеют:

- хлорид цинка $ZnCl_2$ — как антисептик, в гальваностегии, при травлении металлов, в химическом синтезе, как обезвоживающий реагент;
- сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — для производства вискозы, в качестве микроудобрения для повышения урожайности трав, для защиты древесины от гниения, в медицине — вяжущее и дезинфицирующее средство, в гальваностегии (для оцинковывания предметов бытового назначения);
- сульфид цинка ZnS — для производства красок и покрытия светящихся экранов телевизоров, рентгеновских аппаратов, осциллографов.

Вопросы и задания

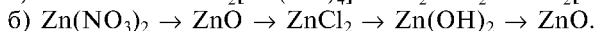
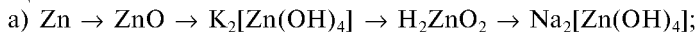
1. Элементы Zn и Ca расположены в четвертом ряду II группы Периодической системы. Объясните, в чем отличие строения электронных оболочек цинка и кальция? Может ли это сказываться на химических свойствах?

2. Металлический цинк растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Как это объяснить? Составьте уравнения соответствующих реакций.

3. Напишите уравнения всех ступеней гидролиза следующих солей: ZnSO_4 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

4. Напишите уравнения реакций растворения цинка и ртути в разбавленной и концентрированной азотной кислоте.

5. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



6. При прокаливании 1,8 г смеси ZnCO_3 и ZnO получено 1,4 г оксида цинка. Какова массовая доля (%) компонентов смеси? (Ответ: 63 % ZnCO_3 , 37 % ZnO .)

7. При сплавлении 11,9 г смеси Zn и Al с гидроксидом натрия выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите массовую долю (%) компонентов смеси. (Ответ: 54,6 % Zn , 45,4 % Al .)

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать свойства, способы получения и применение алюминия, а также его соединений; свойства металлов подгруппы;

уметь составлять уравнения химических реакций, характеризующих химические свойства и способы получения алюминия и его соединений.

*16.1. Общая характеристика

К главной подгруппе III группы Периодической системы относятся *бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl*. Все эти элементы, кроме бора, металлы.

В атомах элементов главной подгруппы III группы на последнем слое находится по три электрона: два на *s*-подуровне и один на *p*-подуровне. Характерная степень окисления +3. Только для таллия характерна степень окисления +1 (TlOH — сильное основание).

Металлические свойства элементов главной подгруппы III группы выражены слабее, чем элементов главных подгрупп I и II групп, так как тенденция к отдаче электронов у них меньше.

Увеличение атомного радиуса от алюминия к таллию менее значительно, чем у щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому усиление основного характера соединений происходит медленнее.

Металлы главной подгруппы III группы имеют серебристо-белый цвет, сравнительно мягкие (твердость по шкале Мооса 1,1 — 2,6). У них относительно невысокие температуры плавления. Галлий имеет самую низкую температуру плавления 29,8 °С.

С химической точки зрения эти металлы активны. Они взаимодействуют с галогенами, серой, образуя соединения со степенью окисления +3.

По отношению к воде они ведут себя по-разному: алюминий взаимодействует с водой при нагревании, на галлий и индий даже кипящая вода в отсутствие кислорода не действует. Металлический таллий взаимодействует с водой в присутствии воздуха с образованием TlOH:

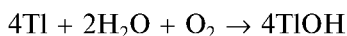


Таблица 16.1. **Некоторые свойства элементов главной подгруппы III группы**

Элемент		Порядковый номер	Атомный радиус, нм	Потенциал ионизации $M - e^- \rightarrow M^+ + e^-$	Твердость по шкале Мооса	Температура плавления, °С	Распространенность в земной коре, мас. %
Название	Символ						
Алюминий	Al	13	0,134	5,98	2,6	660,2	7,5
Галлий	Ga	31	0,125	5,99	1,2—1,5	29,8	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Индий	In	49	0,132	5,78	1,1—1,2	155,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Таллий	Tl	81	0,131	6,10	1,5	302,5	$3,0 \cdot 10^{-4}$

Таллий, как и щелочные металлы, хранят без доступа воздуха под слоем керосина, глицерина или вазелинового масла.

Алюминий, галлий и индий взаимодействуют с разбавленными минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4), таллий не взаимодействует, так как образуется малорастворимая пленка $PtCl$, Pt_2SO_4 (солевая пассивация).

На холоду алюминий не растворяется в концентрированных H_2SO_4 , HNO_3 , так как образуется нерастворимая пленка оксида алюминия (оксидная пассивация); Ga и In растворяются в концентрированной азотной кислоте.

Алюминий и галлий проявляют амфотерные свойства.

Некоторые свойства элементов главной подгруппы III группы приведены в табл. 16.1.

Элементы главной подгруппы III группы образуют оксиды: кислотный — B_2O_3 , амфотерные — Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , основные — Tl_2O и Tl_2O_3 . В щелочах легко растворяются B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 ; гидроксиды $Al(OH)_3$, $In(OH)_3$ амфотерны.

В природе мало распространены Ga, In, Tl. Алюминий занимает третье место среди всех элементов по распространенности. Для получения Ga, In, Tl используют отходы руд цветных металлов, Al получают из алюминиевых руд.

Вопросы и задания

1. Почему металлические свойства элементов главной подгруппы III группы выражены слабее, чем элементов главных подгрупп I и II групп?

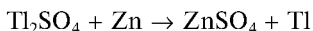
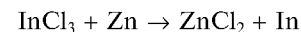
2. Как меняются свойства оксидов и гидроксидов Al, Ga, In, Tl?

3. Какой из металлов подгруппы имеет самую низкую температуру плавления, какой — самую высокую твердость?

4. Как металлы подгруппы относятся к воде? Напишите уравнения реакций.

5. Назовите сырье для получения галлия, индия и таллия.

6. Индий и таллий могут быть выделены из растворов солей цинком:



Напишите для этих реакций полуреакции для окислителя и восстановителя, расставьте коэффициенты.

16.2. Алюминий и его соединения

Алюминий

Нахождение в природе. Алюминий — самый распространенный (после кислорода и кремния) элемент в природе. В свободном состоянии не встречается. Содержание алюминия в земной коре 7,5%. Он входит в многочисленные соединения (алюмосиликаты, безводные и гидратированные оксиды, фосфаты, бораты и т. д.). Важнейшие минералы алюминия:

- корунд Al_2O_3 — чистые кристаллы корунда прозрачны; в присутствии оксидов других металлов окрашены и представляют собой драгоценные камни: голубой сапфир (окраска от примеси Cr), красный рубин (следы Ti и Fe), зеленый изумруд (примеси Be и Cr);

- боксит — исходное сырье для получения алюминия, представляет собой гидратированный оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, загрязненный оксидами железа, титана, кремния и других элементов;

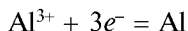
- криолит Na_3AlF_6 плавится при 1 100 °С, растворяется в H_2SO_4 ;

- алуниит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ служит для получения оксида алюминия и квасцов.

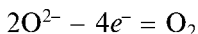
Получение. В промышленности металлический алюминий получают электролизом чистого Al_2O_3 или очищенного боксита в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Криолит нужен как растворитель оксида алюминия, а также для понижения температуры процесса (оксид алюминия плавится при 2 050 °С).

В электролитической ванне температура плавления достигает 950 — 1 000 °С. Кроме того, криолит и другие добавки (CaF_2) снижают плотность электролита. При электролизе расплава Al_2O_3 в криолите образуется:

на катоде



на аноде

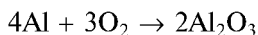


На получение 1 т алюминия расходуется 2 т Al_2O_3 , 60 кг криолита, 40 кг анодного угля, около 20 000 кВт электроэнергии.

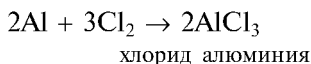
Химические свойства. Атом алюминия на внешнем слое имеет три электрона, которые он отдает при химических превращениях, проявляя степень окисления +3.

1. Металлический алюминий образует сплавы со многими металлами: Cu, In, Mg, Mn, Ni, Cr и т.д.

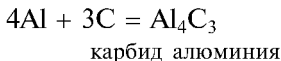
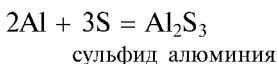
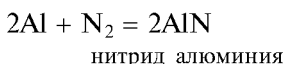
2. Алюминий взаимодействует со многими неметаллами: в виде пыли и стружки горит в кислороде с выделением большого количества теплоты, образуя оксид алюминия:



При нагревании алюминий взаимодействует с галогенами:

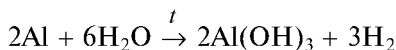


При температуре 700—2 000 °С алюминий взаимодействует с азотом, серой, углеродом:

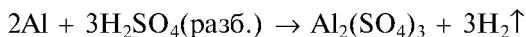
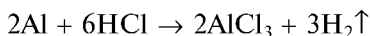


Все эти соединения при взаимодействии с водой разлагаются (гидролизуются).

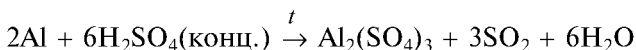
3. Алюминий взаимодействует со многими сложными веществами. По отношению к воде алюминий устойчив, так как он покрыт тонким оксидным слоем. При высокой температуре лишенный защитной пленки алюминий взаимодействует с водой по уравнению



Алюминий растворяется в разбавленных кислотах:



Концентрированные HNO_3 , H_2SO_4 на холоду пассивируют алюминий, образуя нерастворимый в кислотах оксид алюминия. В горячей серной кислоте алюминий растворяется:



9. Вся смесь составляет: 9 г Al + 0,997 г Fe + 2 г Cu = 12 г.

10. Определим массовую долю (%) Fe, Cu, Al в смеси:

$$\omega(\text{Al}) = \frac{9 \text{ г}}{12 \text{ г}} 100 \% = 75 \%;$$

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{0,997 \text{ г}}{12 \text{ г}} 100 \% = 8,3 \%;$$

$$\omega(\text{Cu}) = \frac{2 \text{ г}}{12 \text{ г}} 100 \% = 16,7 \%.$$

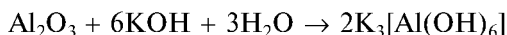
Таким образом, смесь состоит из 8,3 % Fe; 75 % Al; 16,7 % Cu.

Соединения алюминия

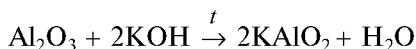
Оксид алюминия Al_2O_3 в природе встречается в виде минералов: Al_2O_3 (корунд, рубин, сапфир), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (боксит).

Оксид Al_2O_3 может быть получен при накаливании тончайших листочков (стружки) или порошка с кислородом; представляет собой белое тугоплавкое вещество (температура плавления 2 050 °С).

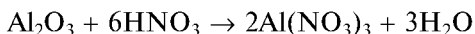
Оксид алюминия имеет амфотерный характер. С растворами щелочей образует гидроксиалюминаты:



при сплавлении с сухими щелочами — метаалюминаты:



Однако основные свойства более выражены:



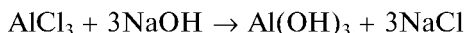
С водой оксид алюминия не взаимодействует.

Оксид Al_2O_3 находит широкое применение. Минерал корунд используют как абразивный и огнеупорный материал. Окрашенные минералы Al_2O_3 (в красный цвет — рубин, в синий — сапфир) являются драгоценными камнями.

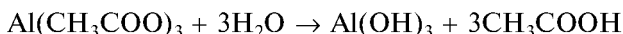
Тщательно очищенный и обезвоженный Al_2O_3 используют для получения алюминия.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно получить разными способами:

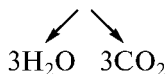
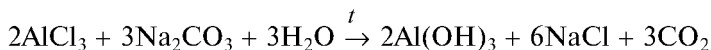
- обработкой растворов солей алюминия щелочью



- гидролизом солей алюминия

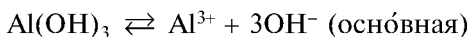


- гидролитическим осаждением (кипячением) растворов солей алюминия и карбонатов:

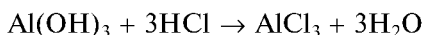


Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ практически нерастворим в воде и является амфотерным. Формулу его можно записать в виде основания $\text{Al}(\text{OH})_3$ и в виде кислоты H_3AlO_3 или HAlO_2 .

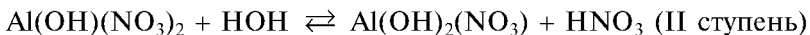
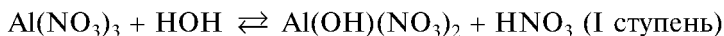
Диссоциация гидроксида алюминия может протекать по двум схемам:



Следовательно, гидроксид алюминия может растворяться как в кислотах, так и в щелочах:



Соли алюминия проявляют все свойства солей и в водных растворах сильно гидролизуются:



Гидролиз по второй ступени незначительный — среда кислая. Из солей наибольшее значение имеют:

- алюмокалиевые квасцы состава $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; квасцы кристаллизуются с 12 молекулами воды; применяются для дубления кожи; в текстильной промышленности для обработки тканей перед крашением; в медицине для остановки кровотечения;
- сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ применяют при производстве бумаги как коагулятор при очистке воды от мути;
- хлорид алюминия AlCl_3 используют как катализатор для получения толуола из бензола;
- нитрат алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ применяют как протраву при крашении.

8. Как изменится окраска индикатора лакмуса в растворах: AlCl_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$?

9. Почему при смешивании растворов сульфида калия и нитрата алюминия не образуется осадок сульфида алюминия? Каков состав образующегося осадка?

10. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

11. Гидроксид алюминия массой 7,8 г растворили в 60 мл раствора NaOH массовой долей 20 % (плотность 1,2 г/см³). Определите массовую долю (%) раствора NaOH после реакции. (*Ответ:* 13,2 %.)

12. Вычислите массу раствора гидроксида натрия массовой долей NaOH 8 %, необходимого для реакции с раствором нитрата алюминия объемом 95 мл с массовой долей $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 20 % (плотность 1,12 г/см³) для образования $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. (*Ответ:* 200 г.)

13. Сколько литров (н.у.) газов выделится на электродах при электролизе 85,5 г 40%-го раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$? (*Ответ:* 63,84 л H_2 ; 31,87 л O_2 .)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

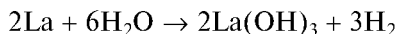
знать положение металлов подгруппы в Периодической системе; особенности строения их атомов; свойства, способы получения и применение одного из типичных представителей металлов подгруппы — скандия и его соединений;

уметь находить сходство и различие в свойствах металлов побочной подгруппы III группы.

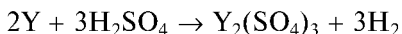
17.1. Общая характеристика

К побочной подгруппе III группы Периодической системы относятся: *скандий Sc, иттрий Y, лантан La, актиний Ac, лантаноиды*, или *лантаниды* (14 элементов с порядковыми номерами 58 — 71), следующие в Периодической системе за лантаном, *актиноиды*, или *актиниды* (14 элементов с порядковыми номерами 90 — 103), следующие за актинием.

В химических реакциях атомы скандия, иттрия, лантана и актиния отдают по три электрона, вследствие чего элементы побочной подгруппы III группы имеют ярко выраженный металлический характер и обладают довольно высокой активностью: они окисляются во влажном воздухе (особенно лантан), превращаясь в соответствующие гидроксиды:



растворяются в разбавленных кислотах с выделением водорода:



взаимодействуют с большинством неметаллов: с кислородом образуют основные оксиды M_2O_3 , плохо растворимые в воде, но легко соединяющиеся с ней с образованием гидроксидов $\text{M}(\text{OH})_3$ белого цвета.

Почти все гидроксиды имеют основной характер, усиливающийся в ряду $\text{Sc} - \text{Y} - \text{La}$. В воде почти не растворяются, но растворяются в кислотах.

Во всех соединениях ионы Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} бесцветны. Хлориды, бромиды, сульфаты, нитраты, ацетаты элементов подгруппы рас-

творяются в воде с образованием кристаллогидратов. Фториды, карбонаты, фосфаты в воде нерастворимы.

По свойствам к лантану тесно примыкают лантаноиды; их называют также *редкоземельными элементами* (РЗЭ). К редкоземельным иногда относят иттрий, хотя он имеет другое электронное строение. Среди семейства лантаноидов только один — прометий — не встречается в природе. Среднее суммарное содержание лантаноидов в земной коре ~ 0,01 %, они более распространены, чем В, Сu, Со, Sb, Si, I. Однако значительные концентраты образуют только некоторые редкоземельные минералы (монацит, бабнестит, ксенотим, эвксенит и др.). В основном запасы РЗЭ сосредоточены в монаците (Ce, La, ...)PO₄ и бабнестите (Ce, La, Pr)CO₃F, они и являются основными источниками РЗЭ. Так как состав минералов различен, дать подробную общую схему обогащения невозможно.

Редкоземельные элементы имеют серебристо-белый цвет (неодим и празеодим с желтоватым оттенком), в порошкообразном состоянии — от серого до черного. В химически чистом виде они обладают высокой электрической проводимостью; пластичны. Чистый лантан и церий куется, прессуется и прокатываются в листы; церий вытягивается в проволоку.

Все лантаноиды проявляют валентность III; кроме того, для Ce, Pr, Tb характерна валентность IV, а для Sm, Eu, Yb — валентность II. Редкоземельные элементы и иттрий химически активны: во влажном воздухе тускнеют, покрываясь оксидной пленкой. При нагревании в атмосфере кислорода они сгорают, образуя оксиды типа Ln₂O₃ (где Ln — лантаноид). Реагируют с водой, вытесняя водород. Растворяются в HCl и H₂SO₄ любой концентрации, а также в концентрированной HNO₃; щелочи на РЗЭ не действуют.

При незначительном нагревании лантаноиды реагируют со многими неметаллами; с водородом образуют гидриды LnH₃, LnH₂. Редкоземельные элементы — хорошие восстановители: восстанавливают многие оксиды до металла, CO и CO₂ до углерода. Оксиды РЗЭ и иттрия состава Ln₂O₃ получают прокаливанием гидроксидов, карбонатов, оксалатов и только Ce, Pr, Tb образуют высшие оксиды со степенью окисления +4. Все оксиды Ln₂O₃ тугоплавки, гигроскопичны (поглощают H₂O, CO₂ из воздуха), в воде почти не растворяются, с водой реагируют, выделяя теплоту и образуя гидроксиды. Гидроксиды типа Ln(OH)₃ в виде аморфных осадков могут быть получены при действии на их соли раствора аммиака или щелочей. Все они хорошо растворяются в кислотах, некоторые из них (Eu, Yb) сплавляются с щелочами, карбонатами. В воде гидроксиды не растворяются.

Редкоземельные элементы и их соединения находят все более широкое применение благодаря внедрению новых методов их разделения.

В черной металлургии они могут использоваться в качестве раскислителей различных сталей и сплавов, придавая им прочность и коррозионную устойчивость.

В цветной металлургии сплавы РЗЭ могут применяться в качестве восстановителей в металлотермических реакциях. Наиболее широко используют сплавы РЗЭ с алюминием и магнием. Так, магниевые сплавы с редкоземельными металлами применяют для отливки деталей сверхзвуковых реактивных самолетов, оболочек искусственных спутников Земли. Сплавы на основе алюминия, легированные церием, применяют в поршнях авиационных двигателей, головках и блоках цилиндров внутреннего сгорания.

Изотопы некоторых РЗЭ (Gd, Sm, Eu) можно применять в регулирующих стержнях атомных реакторов. Для защиты от радиации разработаны высокоэффективные материалы, в состав которых входят помимо свинца редкоземельные металлы, поглощающие нейтроны.

Для изготовления твердых лазеров находят применение оксиды лантана, иттрия, гадолиния, неодима, церия, а также молибдаты и вольфраматы РЗЭ. Большое значение приобрели оксиды РЗЭ в производстве стекла — для его окрашивания, изготовления специальных стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи. Чистый оксид лантана(III) применяют в оптических стеклах и объективах фотоаппаратов. Оксиды РЗЭ нашли применение в качестве абразивных материалов для полировки листового и зеркального стекла, телевизионных трубок, объективов киносъёмочных аппаратов.

Бориды и гексабориды РЗЭ используют в счетно-решающих машинах, телевизионной и авиационной технике, радиотехнике. В химической промышленности соединения РЗЭ применяют в производстве лаков, красок, катализаторов.

Однако соединения РЗЭ, сами металлы остаются весьма дорогостоящими, поэтому их применение ограничено.

Во многом подобен лантану актиний. У них близкие атомные радиусы, одинаковая валентность III, присутствуют совместно в урановых рудах. Самый долгоживущий изотоп актиния атомной массой 227 образуется в ничтожно малых количествах в процессе распада урана-235. Поэтому чистый актиний в настоящее время получают искусственным методом ядерных превращений из радия за счет реакций захвата нейтронов с последующим β -распадом:



Известно 19 изотопов актиния, три (${}^{225}\text{Ac}$, ${}^{227}\text{Ac}$, ${}^{228}\text{Ac}$) из них встречаются в природе, остальные получены искусственно.

Чистый актиний — серебристо-белый, довольно тяжелый металл, с высокой (1 040 °С) температурой плавления, которая рас-

считана теоретически; температура кипения должна составлять ~ 3 200 °С. Вследствие радиоактивности актиний светится в темноте. В химическом отношении актиний более активен, чем лантан, и по свойствам близок к кальцию.

В чистом состоянии удалось получить несколько соединений актиния в трехвалентном состоянии: Ac_2O_3 , Ac_2S_3 , AcOCl , AcF_3 , AcPO_4 , однако изучение свойств актиния и его соединений затруднено интенсивным γ -излучением продуктов их распада.

Актиний используют как источник нейтронов. Многие последующие элементы, например франций, получают облучением актиния.

Если лантан является прототипом лантаноидов, то актиний — актиноидов.

Актиноиды имеют большее число состояний окисления, чем лантаноиды: от +2 (No) до +7 (Np, Pu, Am). Наиболее распространенным, как и у лантаноидов, является состояние окисления +3; для тория и протаكتиния преобладает состояние окисления +4, +5. Все актиноиды существуют в форме катионов: M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ , MO_2^{2+} , соответствующих состояниям окисления от III до VI. В последнее десятилетие значительное внимание уделяется химии твердых смешанных оксидов актиноидов, которые используют в ядерной технологии. Так, оксид (U, Pu) O_2 применяют в качестве ядерного топлива в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах. Сами металлы используют как ядерное горючее и для получения новых трансурановых элементов.

Вопросы и задания

1. Что общего у элементов побочной подгруппы III группы?
2. Что общего и в чем различие актиноидов и лантаноидов?
3. Как относятся оксиды и гидроксиды элементов побочной подгруппы III группы к воде?
4. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать иттрий: HCl , KOH , H_2O , HNO_3 (конц.)? Напишите уравнения реакций.
5. На 3 г смеси лантана и алюминия действовали 35 мл 40 %-го раствора KOH (плотность 1,2 г/см³). Определите массовую долю (%) металлов в смеси. (Ответ: 50 % Al, 10 % La.)
6. Как распространены лантаноиды и актиноиды в природе? В каких областях их применяют?

17.2. Скандий и его соединения

Скандий

В подгруппе скандий занимает особое место, так как близок по свойствам алюминию, несмотря на то что один из трех электро-

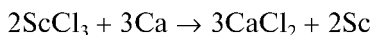
нов скандия связан иначе, чем у алюминия (находится на d -, а не на p -подуровне, как у алюминия), тем не менее d -электрон отщепляется так же легко, как и оба s -электрона.

Существование скандия было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г. на основании открытого им Периодического закона. Д. И. Менделеев условно назвал его экабором.

В 1879 г. шведским физиком Л. Нильсоном был получен бесцветный оксид из минерала гадолинита, найденного в Скандинавии, который он назвал скандием.

Нахождение в природе. Несмотря на то что скандий более распространен в природе, чем As, В, S, Bi, Ag, Au, он является рассеянным элементом, не образуя значительных концентратов. Собственные минералы скандия — тортвейтит $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, содержащий до 43 % Sc, и стереттит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащий до 40 % Sc. Однако известно более 100 минералов, в которых скандий присутствует в виде примесей, содержащих 0,005—0,3 % Sc_2O_3 . Поэтому сначала из исходного сырья получают богатые скандием концентраты, а из них выделяют металлический скандий. Промышленное значение имеют урановые руды с содержанием скандия 0,001 %, из которых скандий получают попутно.

Получение. В настоящее время скандий получают металлотермией хлорида или фторида скандия; в качестве восстановителя используют магний или кальций в инертной атмосфере при температуре 850 °С:

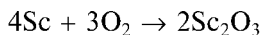


Физические свойства. Чистый скандий представляет собой сравнительно легкий мягкий металл с серебристым блеском, быстро тускнеющий на воздухе; температура плавления 1 539 °С. В связи с большими трудностями получения чистого металла многие физические свойства скандия до сих пор недостаточно изучены.

Химические свойства. Скандий обладает высокой химической активностью.

1. Взаимодействует со многими неметаллами:

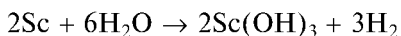
- непосредственно взаимодействует с кислородом



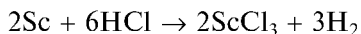
- при разной температуре соединяется с водородом, серой, азотом, углеродом, галогенами с образованием соответственно ScH_3 , Sc_2S_3 , ScN , ScC , ScF_3 .

2. Вступает в реакции со многими сложными веществами:

- при нагревании скандий вытесняет водород из воды



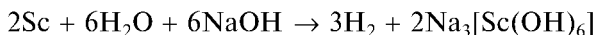
- легко растворяется в минеральных кислотах



• сильноразбавленную азотную кислоту восстанавливает до аммиака:



• медленно взаимодействует с концентрированным раствором NaOH:

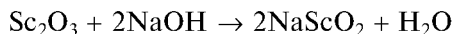


Применение. В силу трудности выделения металла в чистом виде, малых масштабов производства и высокой стоимости скандий имеет ограниченное применение. В настоящее время скандий используют в производстве ферритов на основе оксидов марганца, магния и железа, широко применяемых в вычислительной технике. Проводятся работы по применению соединений скандия в полупроводниковой технике, электронике и светотехнике, в стекольной промышленности для создания новых видов оптических стекол. Скандий является важным конструкционным материалом в авиации и ракетостроении. До последнего времени скандий остается одним из самых дорогих металлов.

Соединения скандия

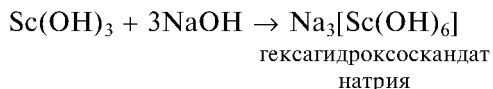
Оксид скандия(III) Sc_2O_3 получают прокаливанием гидроксида, карбоната, сульфата или нитрата скандия.

Оксид Sc_2O_3 — белый, тугоплавкий порошок, в воде практически нерастворим, хорошо растворяется в концентрированных кислотах, сплавляется с щелочами:



Оксид скандия(III) взаимодействует с оксидами щелочных металлов с образованием, например, LiScO_2 , NaScO_2 .

Гидроксид скандия(III) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ — белое аморфное соединение; осаждается при действии на растворы солей скандия раствора аммиака или не очень концентрированного раствора NaOH. Гидроксид $\text{Sc}(\text{OH})_3$ плохо растворяется в воде, но хорошо в разбавленных кислотах, значительно хуже растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием, например, соединения $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$:



Известны многочисленные соли скандия, в которых скандий в основном трехвалентен.

Вопросы и задания

1. Оксид скандия легко сплавляется с щелочами. Напишите уравнение реакции и назовите полученную соль.
2. Напишите графические формулы следующих веществ: $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$, ScH_3 , ScN , $\text{K}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6]$; назовите их.
3. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать скандий: KOH , HNO_3 (разб.), Mg , H_2CO_3 ? Напишите уравнения реакций.
4. Как получают скандий в промышленности? Где применяют скандий и его соединения?
5. При кипячении скандия в воде собрано 14,8 л (н.у.) газа. Определите, сколько граммов скандия вступило в реакцию.
6. На 17,4 г смеси $\text{Sc}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ подействовали 40 г 40%-го раствора NaOH . Определите массовую долю (%) компонентов смеси, если учесть, что вся щелочь вступила в реакцию. (*Ответ:* 52,2 % $\text{Sc}(\text{OH})_3$, 44,8 % $\text{Al}(\text{OH})_3$.)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать положение металлов подгруппы в Периодической системе, особенности строения атомов, свойства, способы получения и применение одного из типичных представителей — титана и его соединений;

уметь находить сходство и различия в свойствах элементов побочной и главной подгрупп IV группы.

18.1. Общая характеристика

К побочной подгруппе IV группы Периодической системы относятся переходные, или *d*-элементы: *титан* Ti, *цирконий* Zr, *гафний* Hf.

У этих элементов имеется четыре валентных электрона — два *d*-электрона на предпоследней орбитали и два *s*-электрона на последней. Четырехвалентное состояние характерно для всех элементов подгруппы, однако титан может легко восстанавливаться до низших степеней окисления, для циркония и гафния эти состояния крайне редки и очень неустойчивы. Для титана известны малоустойчивые трехвалентные соединения; двухвалентные соединения получают с большим трудом.

По физическим свойствам эти элементы являются металлами с высокой плотностью, похожими на сталь, с высокой температурой плавления (от 1 670 до 2 220 °С) и температурой кипения (3 170—5 690 °С).

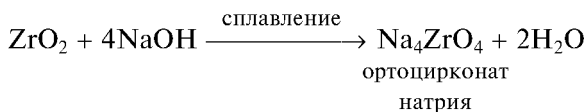
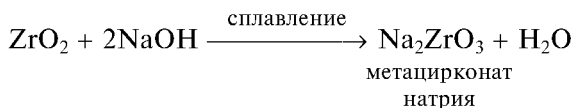
При обычных условиях все три металла обладают химической стойкостью к атмосферным газам, и поверхность их всегда остается блестящей; при высоких температурах проявляют заметную химическую активность, так как образующаяся при температуре 200—250 °С тонкая и плотная оксидная пленка MO_2 при температуре 500—600 °С теряет защитные свойства.

При взаимодействии металлов с парами воды выше 800 °С образуются оксиды MO_2 и выделяется водород; ниже этой температуры образуются оксиды MO и гидриды.

Все эти металлы обладают определенной устойчивостью по отношению к кислотам. Титан может растворяться во фтороводородной кислоте с выделением водорода, в концентрированных соляной и серной кислотах с образованием растворов Ti(III). Цирконий и гафний растворяются только во фтороводородной и ки-

пящей серной кислотой. Кислоты с добавлением фторидов щелочных металлов растворяют цирконий и гафний, но менее энергично, чем титан.

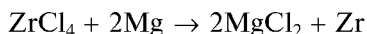
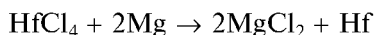
Из оксидов металлов этой подгруппы лучше изучены оксиды титана и циркония. Оксиды состава TiO , Ti_2O_3 проявляют основные свойства, TiO_2 , ZrO_2 — амфотерные:



При добавлении щелочи к растворам солей выпадает белый осадок состава $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

Для элементов подгруппы не характерно образование типичных ионных соединений. В большинстве случаев они являются комплексными соединениями, в которых титан, цирконий и гафний могут входить как в сложные катионы, так и в сложные анионы.

Элементы подгруппы сравнительно широко распространены в природе, но промышленные месторождения, особенно для циркония и гафния, встречаются редко, к тому же выделение их в чистом виде является трудоемким. Тем не менее металлы в промышленности получают восстановлением магнезией солей, выделенных из природных руд:



Металлы подгруппы широко применяют в промышленности: цирконий — для изготовления нержавеющей и жаропрочных сталей; ZrO_2 и $ZrSiO_4$ — в производстве огнеупоров и некоторых сортов стекла, строительной керамики, эмалей и глазурей для синтетических изделий и посуды.

Техническое применение гафния очень ограничено. Его используют для изготовления регулирующих стержней в ядерных реакторах, специальных нитей в лампах накаливания, рентгеновских и телевизионных трубках, телескопов. Оксид HfO_2 применяют для получения специальных жаростойких сталей и твердых сплавов.

Вопросы и задания

1. В чем сходство и в чем различие главной и побочной подгрупп IV группы?
2. Как относятся металлы побочной подгруппы IV группы к кислотам?

3. Охарактеризуйте оксиды циркония. Чем они отличаются друг от друга по химическим свойствам?

4. Как получают металлы подгруппы в промышленности? Где их применяют?

5. При прокаливании металлического циркония на воздухе образуется белый порошок, который растворяется в концентрированной серной кислоте и сплавляется с щелочью. Напишите уравнения реакций.

6. Смесь HfCl_4 и ZrCl_4 массой 55,3 г восстановили магнием, при этом образовалось 38 г соли. Определите массовую долю (%) солей в смеси. (Ответ: HfCl_4 58 %, ZrCl_4 42 %.)

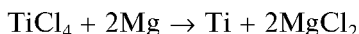
18.2. Титан и его соединения

Титан

Нахождение в природе. В земной коре общее содержание титана составляет 0,6 %, однако извлечь титан из руд довольно сложно из-за прочности химических связей с другими элементами.

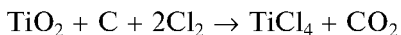
Известно около 70 минералов титана, в которых он находится в виде TiO_2 или солей титановых кислот. Для промышленной переработки используют руды, содержащие не менее 13—14 % TiO_2 . Наибольшее практическое значение имеют минералы: *рутил* TiO_2 , содержание титана в котором 60 %; *ильменит* — титанат железа FeTiO_3 , содержащий 52,65 % TiO_2 .

Получение. Чистый титан получают восстановлением TiCl_4 расплавленным магнием (или натрием) при температуре 850 °С в атмосфере гелия или аргона:



Полученную металлическую губку переплавляют в электрической печи в слитки.

Хлорид титана(IV) получают хлорированием TiO_2 в присутствии углерода:



при температуре выше 700 °С образуется CO , ниже 700 °С — CO_2 .

Титан высокой чистоты, отвечающий требованиям электронной промышленности, получают термической диссоциацией иодида титана(IV) TiI_4 — метод Ван-Аркеля, или метод «наращивания». Титан выделяется на накаливаемой до 1400 °С титановой или вольфрамовой нити. Иодидный процесс в 4 раза дороже магниетермического, но этот способ позволяет получить наиболее чистый металл.

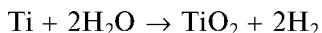
Физические свойства. Чистый титан — блестящий, серебристо-белый металл, похожий на сталь; обладает большой пластичностью (его можно ковать на холоду, прокатывать в проволоку,

в ленты, в тончайшую фольгу); значительно прочнее стали и алюминия; в 12 раз тверже алюминия и в 4 раза тверже железа и меди. Устойчив к атмосферной коррозии и действию морской воды (по стойкости сравним с платиной).

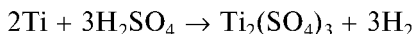
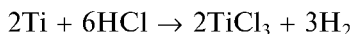
Химические свойства. В химическом отношении при обычных условиях титан довольно инертен.

1. При повышении температуры он непосредственно соединяется со многими неметаллами, например с кислородом, водородом, азотом, углеродом, кремнием, серой, галогенами, с образованием соответственно TiO_2 , TiH_2 (вероятнее всего), TiN , TiC , TiSi , TiS_2 , TiF_4 .

2. Взаимодействует со многими сложными веществами. При температуре выше 800°C титан реагирует с водой:



При обычных условиях титан не растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 , в HNO_3 и H_3PO_4 любой концентрации. В концентрированных HCl и H_2SO_4 растворяется с образованием солей трехвалентного титана:



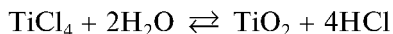
Титан легко растворяется во фтороводородной кислоте с выделением водорода, а также в других кислотах, к которым добавлены фториды.

Применение. Обладая комплексом свойств (коррозионной стойкостью, жаропрочностью, высокой прочностью), существенно отличающих титан от сплавов железа, алюминия, магния, титан и его сплавы играют главную роль в самолето-, ракето- и судостроении, химическом машиностроении, установках для опреснения морской воды, в качестве электродов в электрохимии.

Соединения титана

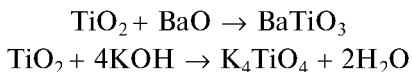
Известны двух-, трех- и четырехвалентные соединения титана. Наиболее многочисленные и устойчивые из них — четырехвалентные. Остановимся на некоторых из них.

Оксид титана(IV) TiO_2 встречается в природе в виде минерала рутила. Получить его можно гидролизом хлорида титана(IV):



Чистый оксид титана(IV) представляет собой бесцветное вещество. Оксид TiO_2 не растворяется в воде и разбавленных кислотах, медленно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте.

Оксид TiO_2 обладает амфотерными свойствами; при сплавлении с основными оксидами и щелочами образует титанаты:



Основным потребителем TiO_2 является лакокрасочная промышленность. На его основе изготавливают титановые белила. Белый краситель используют для изготовления тугоплавкого стекла, керамических материалов, эмалей; он входит в состав масел, применяемых против кожных болезней. Из крупных кристаллов TiO_2 благодаря их высокому лучепреломлению изготавливают искусственные драгоценные камни.

Гидроксид титана(IV) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ может быть получен действием щелочей на соли титана(IV); представляет собой белый студенистый осадок, нерастворимый в воде, а также в разбавленных растворах кислот и щелочей.

Гидроксид $\text{Ti}(\text{OH})_4$ имеет амфотерный характер, но со слабыми основными и особенно кислотными свойствами.

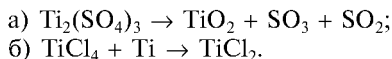
Из солей четырехвалентного титана наибольшее значение имеет титанат бария BaTiO_3 , который очень широко используют в радиосхемах и автоматических системах в качестве диэлектрика при изготовлении конденсаторов большой емкости и генерации ультразвуковых волн.

Вопросы и задания

1. Как получают титан в промышленности?
2. Где применяют титан, оксид титана(IV)?
3. Какими свойствами обладает TiO_2 ? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. При полном гидролизе раствора TiCl_4 образовался белый студенистый осадок. Полученный осадок отфильтровали. Что представляет собой осадок и как реагирует фильтрат на лакмус?
5. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



6. К какому типу окислительно-восстановительных реакций относятся:



Подберите коэффициенты.

7. Рассчитайте массовую долю (%) титана в минерале перовските CaTiO_3 . Назовите этот минерал согласно химической номенклатуре.

8. При действии на 15 г смеси титана и гафния концентрированной хлороводородной кислотой выделилось 8,4 л (н. у.) газа. Определите массовую долю (%) металлов в смеси. (*Ответ:* Ti 80 %, Hf 20 %.)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

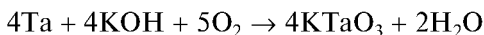
знать положение металлов подгруппы в Периодической системе, особенности строения их атомов, свойства, способы получения и применение ванадия и его соединений;

уметь находить сходство и различия в свойствах элементов побочной и главной подгрупп V группы.

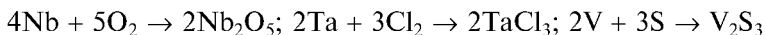
19.1. Общая характеристика

В побочную подгруппу входят *ванадий V*, *ниобий Nb*, *тантал Ta*. Валентные электроны V, Nb, Ta расположены на двух слоях, на последнем слое — два электрона (у ниобия — один). С предпоследнего слоя атомы ванадия и тантала могут отдавать до трех электронов, а ниобий — до четырех, отсюда валентность их может быть II, III, IV, V. Наиболее устойчивы соединения этих металлов в валентности V. Все они являются металлами, однако их оксиды M_2O_5 имеют ярко выраженный кислотный характер.

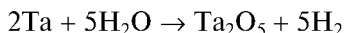
Ванадий, ниобий и тантал — тугоплавкие металлы серого цвета, легко поддаются механической обработке. В компактном состоянии металлы очень устойчивы к различным химическим воздействиям. Так, ванадий растворяется в азотной, фтороводородной кислотах и «царской водке», ниобий и тантал нерастворимы в кислотах, кроме фтороводородной, которая особенно легко растворяет их в присутствии сильных окислителей. Растворы щелочей на эти металлы не действуют, но в расплавленных щелочах в присутствии окислителей металлы растворяются:



В виде порошков ванадий, ниобий и тантал при нагревании реагируют с кислородом, хлором, серой, например:



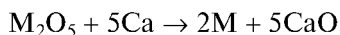
В раскаленном состоянии Nb и Ta вытесняют водород из воды:



Все три металла способны поглощать значительное количество водорода, однако определенные соединения при этом не образуются.

Элементы подгруппы принадлежат к числу редких элементов, за исключением в какой-то степени ванадия, поэтому чаще встречаются в природе в различных рудах. В силу общности свойств ниобий и тантал совместно присутствуют в минералах.

Общим методом получения металлов является восстановление оксидов, выделенных в результате обогащения руд, активными металлами:



Все металлы подгруппы широко применяют в производстве сплавов, отличающихся повышенной жаропрочностью, тугоплавкостью, коррозионной устойчивостью. Эти сплавы идут на изготовление химической аппаратуры, газовых и нефтяных труб, снарядов, самолетов, космических кораблей.

Оксиды металлов применяют как катализаторы.

Вопросы и задания

1. Напишите электронную формулу ниобия. С каким металлом подгруппы он схож больше?

2. На основании положения тантала в Периодической системе определите формулы оксидов и классифицируйте их.

3. При сплавлении оксидов M_2O_5 ($M = Nb, Ta$) с Na_2CO_3 образуются соли состава Na_3MO_4 . Напишите графическую формулу соли и назовите одну из солей.

4. С какими из следующих кислот будет взаимодействовать ниобий: HCl , H_2SO_4 (конц.), HNO_3 (разб.), HF ?

5. Как получают тантал и ниобий? Где их применяют?

6. При сплавлении 70,8 г смеси оксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с гидроксидом калия образовалось 10,8 г воды. Определите массовую долю (%) оксидов в смеси при условии образования солей ортоформы. (*Ответ:* 30,6 % Nb_2O_5 , 69,4 % Ta_2O_5 .)

19.2. Ванадий и его соединения

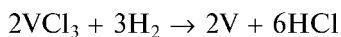
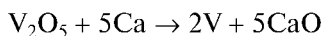
Ванадий

Нахождение в природе. Ванадий широко распространен в природе и составляет 0,02 % массы земной коры. Однако он рассеян в различных силикатных и сульфидных породах и крупных месторождений почти не образует.

Важнейшие ванадийсодержащие минералы — это ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$, карнотит $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ и очень редкий патронит VS_2 .

Ванадий концентрируется в битумах, нефти, горючих сланцах. Ванадий получают из железных руд после их доменной плавки и переработки ванадиевого шлака в V_2O_5 .

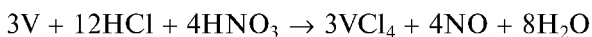
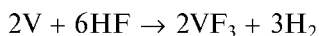
Получение. Чистый ванадий получают восстановлением его оксида или хлорида VCl_3 различными восстановителями:



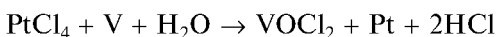
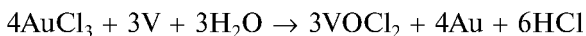
Физические свойства. Ванадий высокой чистоты похож на сталь, обладает исключительной твердостью и большой прочностью, пластичен (при обычной температуре легко протягивается в проволоку и прокатывается в листы и тонкую фольгу).

Химические свойства. 1. Ванадий взаимодействует со многими неметаллами. При нагревании на воздухе сначала покрывается оксидами ванадия различного состава, затем сгорает с образованием V_2O_5 . Взаимодействует при нагревании с углеродом, азотом, серой, хлором с образованием VC , VN , V_2S_3 , VCl_4 соответственно; в атмосфере водорода поглощает последний.

2. Взаимодействует с некоторыми сложными веществами. На ванадий не действуют вода, растворы щелочей и кислот-неокислителей. Реагирует с фтороводородной и азотной кислотами, а также с «царской водкой»:



Металлический ванадий вытесняет благородные металлы из растворов их солей:



и восстанавливает некоторые ионы металлов из высших степеней окисления в низшие:



Применение. Ванадий применяют в качестве компонента многих сплавов в машиностроении, атомной энергетике и других отраслях промышленности. Большую часть всего производимого ванадия потребляет черная металлургия для придания сталям упругости, прочности при растяжении и изгибе. Карбиды ванадия повышают твердость стали, увеличивают сопротивление истиранию и ударным нагрузкам. Ванадиевые стали применяют в производстве авиационных и тракторных моторов.

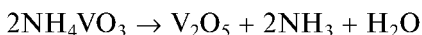
В цветной металлургии на основе ванадиевых сплавов (с Ti и Al) изготавливают элементы авиационных двигателей, ракет. Сплав алюминия с ванадием (2%) очень твердый, хорошо противостоит влажному воздуху, он идет на изготовление духовых музыкаль-

ных инструментов. Из химически стойкого сплава никеля с 18—20 % ванадия делают лабораторную посуду. Сплавы меди и олова (бронза), меди и цинка (латунь), содержащие 0,5 % ванадия, не уступающие по механическим свойствам стали, идут на изготовление деталей сложного профиля.

Соединения ванадия

Ванадий образует четыре оксида: VO, V₂O₃, VO₂, V₂O₅. Оксиды VO и V₂O₃ — основные, VO₂ — амфотерный, V₂O₅ — кислотный. Наиболее прочен и практически важен оксид ванадия(V).

Оксид ванадия(V) V₂O₅ в промышленности получают из ванадиевого шлака в процессе передела чугуна в сталь. Можно его получить при разложении метаванадата аммония:

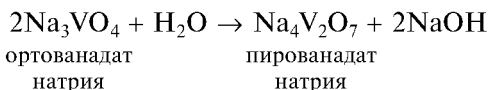


Оксид V₂O₅ — ядовитый оранжевый порошок, который мало растворяется в воде с образованием различных по составу кислых растворов. Оксид ванадия(V) проявляет амфотерные свойства (кислотные свойства преобладают): легко растворяется в концентрированных кислотах



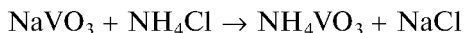
а также в нагретой серной кислоте с образованием соединений с различной степенью гидратации. Хорошо растворяется в растворах щелочей, образуя соли ванадиевых кислот самого разнообразного состава — ванадаты (MVO₃, M₃VO₄, M₄V₂O₇, где M — одновалентный металл).

Из солей ванадиевой кислоты наиболее устойчивы метаванадаты, наименее — ортованадаты, которые разлагаются водой на холоду, переходя в пиросоли:

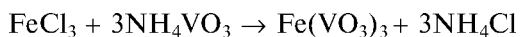
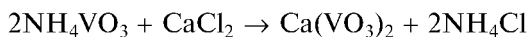


Метаванадаты щелочных металлов получают при сплавлении V₂O₅ с карбонатами или гидроксидами щелочных металлов. Оксид V₂O₅ имеет важное значение как катализатор в производстве серной кислоты (ускоряет окисление SO₂ в SO₃), при синтезе ацетальдегида и уксусной кислоты.

Метаванадат аммония NH₄VO₃ — наиболее известная ванадиевая соль получается при взаимодействии избытка NH₄Cl с концентрированным раствором NaVO₃:



На основе NH_4VO_3 получают другие ванадийсодержащие соли, например:



Ванадаты элементов I—III групп используют для получения люминофоров, применяют в ртутных лампах, цветных кинескопах. В текстильной промышленности ванадаты применяют в качестве протрав при крашении хлопчатобумажных тканей. Соединения ванадия широко используют в стекольной и керамической промышленности благодаря их разнообразной окраске.

Вопросы и задания

1. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать ванадий: O_2 , KOH , $\text{Au}(\text{NO}_3)_3$, H_2SO_4 , HF , S , H_2O ? Напишите уравнения реакций.

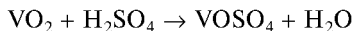
2. Напишите формулы оксидов ванадия, классифицируйте и назовите их.

3. Напишите формулы кислот, соответствующих V_2O_5 , и назовите их.

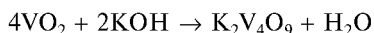
4. Напишите уравнения реакций оксида ванадия(V) с KOH и H_2SO_4 с образованием в $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$. На какие свойства V_2O_5 указывают эти реакции?

5. Сколько граммов золота образуется при взаимодействии 62,2 мл 40%-го раствора AuCl_3 (плотность 1,22 г/см³) с ванадием? (Ответ: 19,7 г.)

6. При растворении VO_2 в кислотах образуются соли ванадила VO^{2+} :



а в щелочах — ванадиты (соли поливанадистой кислоты $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_9$):



Какие свойства в этих реакциях проявляет VO_2 ? Определите степень окисления ванадия в солях и постройте графические формулы этих солей.

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

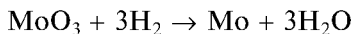
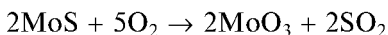
знать положение металлов подгруппы в Периодической системе, особенности строения их атомов, свойства, способы получения и применение хрома и важнейших его соединений;

уметь находить сходство и различия в свойствах элементов побочной и главной подгрупп VI группы.

**20.1. Общая характеристика

В побочную подгруппу VI группы входят *хром* Cr, *молибден* Mo, *вольфрам* W. В их атомах недостроен *d*-подуровень предпоследнего уровня. Атомные радиусы молибдена и вольфрама очень близки, хрома — заметно отличается. Этим и объясняется близость свойств молибдена и вольфрама, трудность их разделения и определения при анализе смесей; это и отличает их от свойств хрома.

В природе все эти металлы встречаются только в виде соединений, из которых и получают металлы. Как правило, руды сплавляют с карбонатом натрия в присутствии кислорода воздуха и полученные оксиды восстанавливают водородом (в случае MoO₃ и WO₃) или алюминием (в случае Cr₂O₃), например:



За счет потери *s*-электронов наружного уровня и *d*-электронов предпоследнего все эти металлы проявляют степень окисления +6, устойчивы также соединения молибдена и вольфрама со степенью окисления +4, для хрома +2 и +3.

Все три элемента близки по химическим свойствам и чрезвычайно устойчивы при обычных температурах. При нагревании реагируют с галогенами, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором. Образуют сплавы со многими металлами, главным образом с тяжелыми.

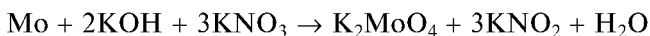
В ряду напряжений эти металлы находятся до водорода, однако отношение к кислотам у них очень разное.

Хром не растворяется в «царской водке» и азотной кислоте любой концентрации, но растворяется в хлороводородной и сер-

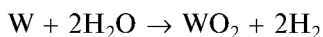
ной, а вольфрам растворяется только в «царской водке» и в смеси азотной и фтороводородной кислот, например:



Расплавленные щелочи растворяют Mo и W, хорошо идет их растворение в присутствии таких окислителей, как KNO_3 , PbO_2 , $KClO_3$:



Хром не взаимодействует с расплавленными щелочами. Раскаленные металлы взаимодействуют с парами воды:



Хром, молибден и вольфрам — серовато-белые, блестящие, твердые, тугоплавкие металлы. Обладают хорошими механическими свойствами: ковкие, тягучи, пластичны. Молибден и вольфрам — одни из наиболее коррозионно-устойчивых металлов.

Более 90 % вольфрама и 80 % молибдена используют в металлургии для производства быстрорежущих, жаропрочных, магнитных инструментальных сталей. Добавленные вместе с хромом к железу молибден и вольфрам образуют быстрорежущие стали, выдерживающие огромные скорости самых интенсивных процессов обработки, при этом сохраняющие свою твердость и заточку даже в накалинном состоянии. Из молибденовой и вольфрамовой сталей изготавливают танковую броню, оружейные стволы, оболочки торпед и снарядов, наиболее важные детали самолетов и двигателей.

В электротехнике вольфрам широко используют в качестве материала для нитей ламп накаливания, молибден применяют для изготовления держателей для нитей ламп накаливания, так как они легко впаиваются в стекло.

Молибден применяют в радиоэлектронике для анодов мощных радиоламп, защитных экранов высокотемпературных электропечей. Вольфрам идет на изготовление термопар для измерения температуры до 2 200 °С.

Большое количество вольфрама расходуется на производство карбида вольфрама W_2C — основного компонента сплава видиа. Вольфрамовый порошок применяют как катализатор при гидрогенизации жиров.

Известно много оксидов молибдена и вольфрама, среди них MoO_3 , Mo_2O_3 , MoO_2 , WO_3 , WO_2 . Наиболее устойчивыми являются MoO_3 и WO_3 , которые могут быть получены при прокаливании соответствующей кислоты типа H_2MO_4 .

Оксид молибдена(VI) MoO_3 представляет собой твердое белое вещество, желтеющее при нагревании.

Оксид вольфрама(VI) WO_3 — твердое вещество лимонно-желтого цвета.

С водой эти оксиды гидратов не образуют, не растворяются в большинстве обычных кислот, но растворяются во фтороводородной и концентрированной серной кислотах. Легко растворяются в щелочах с образованием молибдатов и вольфраматов, метаформа которых M_2MoO_4 , M_2WO_4 (M — щелочной металл) получается только при избытке гидроксида щелочного металла. При обработке сильными кислотами молибдатов и вольфраматов при нагревании выпадают соответствующие поликислоты желтого цвета, практически не растворимые в воде и в большинстве кислот (мета-вольфрамовая кислота, отвечающая формуле $4WO_3 \cdot 9H_2O$, легко растворяется в воде, а $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ — плохо).

Наибольшее практическое значение имеют молибдат аммония, используемый в качестве реагента при осаждении ортофосфатов, и вольфраматы бария и цинка, применяемые в качестве белой краски.

Другие соединения молибдена применяют как катализаторы в органическом синтезе и как реактивы в аналитической химии, в производстве лаков и красок для шерсти и шелка. Из сульфида MoS_2 готовят сухую смазку для деталей механизмов, работающих при повышенной температуре. Его смазывающее действие эффективнее, чем графита.

Карбид вольфрама W_2C является главной составляющей твердого сплава видиа, который применяют для изготовления режущих инструментов и буров, а также вместо алмаза при получении нитей для ламп накаливания.

Вопросы и задания

1. Составьте электронные конфигурации атомов хрома, молибдена и вольфрама. Почему число электронов на d -подуровне различно для атомов этих металлов?

2. С какими из водных растворов следующих электролитов будет реагировать железо: K_2WO_4 , Na_2MoO_4 , $Cr_2(SO_4)_3$, $Mo(NO_3)_3$, учитывая, что в ряду напряжений хром расположен между цинком и железом, молибден и вольфрам находятся правее хрома?

3. Как получают молибден и вольфрам из их соединений?

4. При нагревании раствора вольфрамата натрия с хлоридом кальция в присутствии соляной кислоты образовался осадок. Выпавший осадок отделили и прокалили, после чего восстановили водородом. Напишите уравнения реакций получения вольфрама.

5. Напишите уравнения реакций разложения молибдата аммония при условии образования MoO_3 и взаимодействия его с раствором щелочи и концентрированной серной кислотой.

6. При нагревании 5,64 г смеси молибдата калия K_2MoO_4 и вольфрамата калия K_2WO_4 с соляной кислотой выделилось 2,92 г нерастворимых

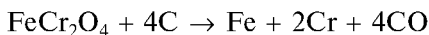
в воде слабых кислот H_2MoO_4 и H_2WO_4 . Определите массовую долю (%) солей в смеси. (Ответ: 42 % K_2MoO_4 , 58 % K_2WO_4 .)

*20.2. Хром и его соединения

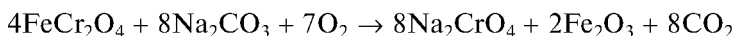
Хром

Нахождение в природе. В природе хром встречается в виде различных окисленных минералов. Наиболее важным из них является хромит FeCr_2O_4 или $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (содержит 46 % хрома).

Получение. Для получения хрома и легированных сталей, стойких к коррозии, используют хромит железа(II):



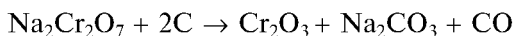
Для производства чистого хрома сначала хромит сплавляют с содой в присутствии кислорода воздуха:



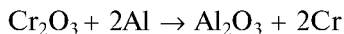
после чего выделенный из сплава Na_2CrO_4 переводят в $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



который восстанавливают в Cr_2O_3 углем или серой:



Оксид хрома(III) далее восстанавливают металлическим алюминием:

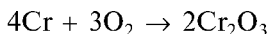


Можно получить хром электролизом растворов и расплавов его солей.

Физические свойства. Хром — твердый серо-стального цвета блестящий металл. Отличается большой твердостью (режет стекло), но хрупкий; температура плавления $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$, температура кипения $2\,500\text{ }^\circ\text{C}$.

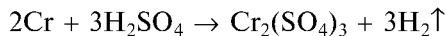
Химические свойства. При обычных условиях хром устойчив к многим химическим реагентам, что обуславливает его широкое применение в качестве защитных покрытий.

1. *Отношение к неметаллам.* Хром почти не окисляется на воздухе даже в присутствии влаги, а при нагревании окисление протекает только на поверхности. В чистом кислороде хром сгорает с образованием Cr_2O_3 :

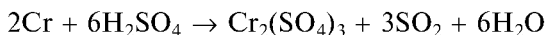


При нагревании хром реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором, давая соответственно CrX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), Cr_2S_3 , CrN , Cr_3P , Cr_7C_3 , CrSi , CrB .

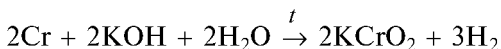
2. *Отношение к сложным веществам.* С соляной и разбавленной серной кислотами реагирует медленно после растворения оксидной пленки:



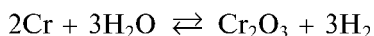
В холодных азотной, концентрированной серной кислотах и «царской водке» хром не растворяется, так как происходит упрочнение оксидной пленки. В горячей концентрированной серной кислоте хром растворяется с выделением SO_2 :



При высокой температуре хром реагирует с расплавленными щелочами:



Раскаленный хром реагирует с парами воды:



Применение. С многими тяжелыми металлами хром образует сплавы, но большая хрупкость и сложность механической обработки не позволяют широко их применять. Добавка самого хрома к другим сплавам увеличивает их коррозионную стойкость, сохраняет прочность при высоких температурах. Наиболее важны из них жаростойкие и кислотоупорные хромистые стали, применяемые для изготовления медицинских инструментов, автомобильных деталей, выдерживающих сильные нагрузки. Хромомолибденовые сплавы используют для изготовления фюзеляжей самолетов.

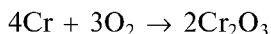
Соединения хрома

Хром образует многочисленные соединения с валентностью от двух до шести. Характерными являются соединения хрома со степенью окисления +2, +3, +6.

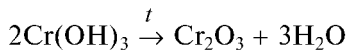
Большинство соединений двухвалентного хрома неустойчивы и обладают восстановительными свойствами. Оксид и гидроксид хрома(II) проявляют основные свойства; очень легко окисляются на воздухе, переходя в трехвалентное состояние. Практического значения соединения хрома со степенью окисления +2 не имеют.

Соединения хрома со степенью окисления +3 многочисленны и устойчивы.

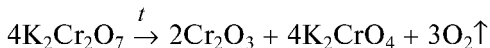
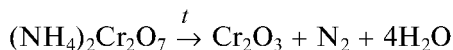
Оксид хрома(III) Cr_2O_3 может быть получен при непосредственном взаимодействии кислорода с хромом при высокой температуре:



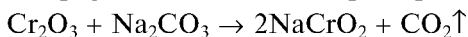
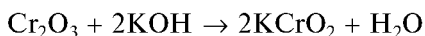
или в результате нагревания $\text{Cr}(\text{OH})_3$:



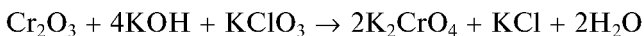
Кроме того, оксид Cr_2O_3 может быть получен и другими способами:



Оксид Cr_2O_3 — тугоплавкое, нерастворимое в воде вещество зеленого цвета. Оксид Cr_2O_3 — амфотерный; легко сплавляется с щелочами, со средними и кислыми солями щелочных металлов с образованием соединений хрома(III):

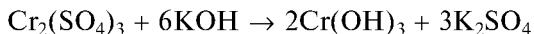


Оксид Cr_2O_3 может проявлять восстановительные свойства:



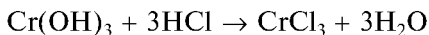
Оксид хрома(III) применяют для изготовления красок, используемых в стекольной и гончарной промышленности, в книгопечатании. Он входит в состав полирующих средств.

Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ может быть получен при действии щелочей на соли хрома(III):



Образуется студнеобразный осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$ зеленого цвета.

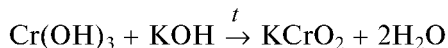
Гидроксид хрома(III) обладает амфотерными свойствами, растворяясь как в кислотах с образованием солей хрома со степенью окисления +3:



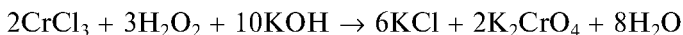
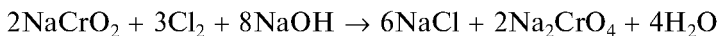
так и в щелочах с образованием гидроксохромитов типа $\text{MCr}(\text{OH})_4$, $\text{M}_3\text{Cr}(\text{OH})_6$ (M — щелочной металл):



При сплавлении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с KOH образуется хромит:



Соли хрома(III) в щелочной среде легко окисляются до солей хрома(VI) — хроматов:



Хроматы общей формулой $M_2^I Cr_2O_4$, $M^{II}Cr_2O_4$ могут быть получены при сплавлении оксида хрома(III) с оксидами других металлов, гидроксидами и карбонатами щелочных металлов. Хроматы используют в производстве огнеупорных материалов, в качестве красителей стекла, для получения дихроматов.

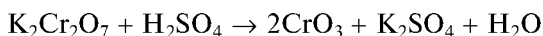
Хлорид хрома(III) $CrCl_3$ используют в качестве катализатора в органическом синтезе.

Сульфат хрома(III) $Cr_2(SO_4)_3$ применяют при дублении кожи и в качестве протравы в красильном деле.

Сульфат калия-хрома(III) $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хромокалиевые квасцы — применяют для дубления кожи и в качестве протравы в текстильном производстве.

Известны многочисленные соединения шестивалентного хрома, главными из них являются оксид хрома(VI) CrO_3 и соли отвечающих ему кислот — хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $H_2Cr_2O_7$.

Оксид хрома(VI) CrO_3 может быть получен из концентрированных растворов хроматов и дихроматов калия при добавлении избытка концентрированной серной кислоты:



или при обработке хромата бария избытком концентрированной азотной кислоты:



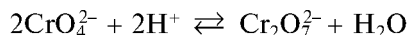
Оксид CrO_3 представляет собой темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Сильно разбавленные токсичные водные растворы желтого цвета содержат хромовую кислоту; концентрированный водный раствор CrO_3 содержит дихромовую кислоту красного цвета и другие кислоты, содержащие полихромат-ионы $[Cr_3O_{10}]^{2-}$, $[Cr_4O_{13}]^{2-}$.

Кислоты H_2CrO_4 и $H_2Cr_2O_7$ существуют только в растворе. В растворе устанавливается равновесие между хромовой и дихромовой кислотами:



Оксид хрома(VI) — кислотный с сильными окислительными свойствами.

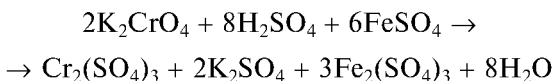
Соли хрома(VI) имеют наибольшее значение. В щелочном растворе хром(VI) существует в форме хромат-иона CrO_4^{2-} , окрашенного в желтый цвет. В кислом растворе хром(VI) существует в форме дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$, окрашенного в оранжевый цвет:



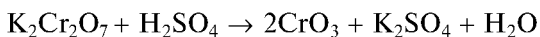
хромат
(желтый) дихромат
(оранжевый)

Это равновесие может быть сдвинуто в ту или иную сторону при добавлении кислот или щелочей.

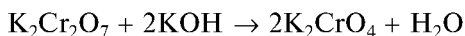
Кислые растворы хроматов и дихроматов обладают сильными окислительными свойствами. При их восстановлении желтая окраска хроматов или оранжевая окраска дихроматов переходит в зеленую, обусловленную ионами Cr^{3+} , например:



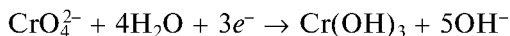
Насыщенный раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте (хромовая смесь, или «хромпик») образует CrO_3 , который является сильным окислителем. Хромовая смесь широко используется в химических лабораториях для мытья посуды, так как CrO_3 окисляет различные органические вещества, легко удаляет их с поверхности стекла:



Под действием щелочи дихромат-ионы переходят в хромат-ионы:



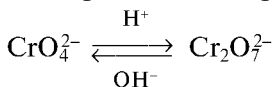
Хромат-ион CrO_4^{2-} в щелочном растворе является более слабым окислителем, чем $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



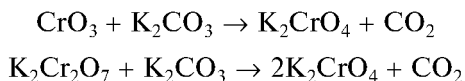
При подкислении растворов хроматов ионы CrO_4^{2-} переходят в дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



Таким образом, хроматы в кислой среде переходят в дихроматы; последние в щелочной среде вновь переходят в хроматы:



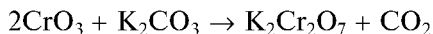
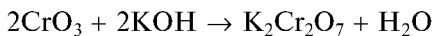
Хроматы, как было сказано ранее, получают в щелочных растворах окислением соединений хрома(III); можно их получить и другим путем, например:



Дихроматы можно получить подкислением растворов хроматов:



или обработкой CrO_3 оксидами, гидроксидами или карбонатами:



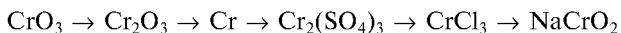
Хроматы и дихроматы щелочных металлов хорошо растворяются в воде, их широко применяют в аналитической химии при качественном анализе; хроматы и дихроматы щелочноземельных металлов плохо растворяются в воде.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ используют при дублении кожи, в производстве спичек и полиграфии для изготовления клише. Хроматами и дихроматами в смеси с другими веществами пропитывают древесину для увеличения стойкости к действию грибков и насекомых.

Вопросы и задания

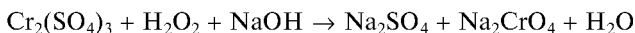
1. Какой металл следует взять для вытеснения хрома из $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$: а) Zn; б) Fe; в) Ag; г) Cu; д) Sn?

2. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



3. Какой осадок образуется при взаимодействии раствора сульфата хрома(III) с раствором сульфида калия при нагревании?

4. Для следующей окислительно-восстановительной реакции напишите электронную схему, расставьте коэффициенты; окончательную реакцию запишите в ионной форме:



5. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия добавлен раствор сульфата железа(II). Напишите уравнение реакции.

6. Сколько миллилитров раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 40 % (плотность $1,42 \text{ г/см}^3$) потребуется для растворения 25,2 г смеси Cr_2O_3 и CrO_3 , если массовая доля Cr_2O_3 в смеси 60,3 %? (Ответ: 28,1 мл.)

ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать положение металлов подгруппы в Периодической системе, особенности строения их атомов, характерные физические и химические свойства, основные методы получения, применение; свойства, способы получения, применение марганца и его соединений;

уметь находить сходство и различия в свойствах элементов побочной и главной подгрупп VII группы.

**21.1. Общая характеристика

К побочной подгруппе VII группы Периодической системы элементов относятся *марганец* Mn, *технеций* Tc, *рений* Re.

Типичным представителем этой подгруппы является марганец. Он принадлежит к довольно распространенным в природе элементам (0,03 % общего числа атомов земной коры). Тогда как технеций неустойчив и в земной коре не найден, но был искусственно получен в результате ядерных превращений. Рений, хотя и содержится в земной коре, но является чрезвычайно редким ($9 \cdot 10^{-9}$ %) элементом.

Атомы этих металлов на последнем уровне имеют по два электрона и по пять электронов на *d*-орбиталях предпоследнего уровня, поэтому, участвуя в химических реакциях, марганец, технеций и рений могут образовывать соединения с валентностью от I до VII. Такие соединения имеются у марганца и рения, но соединения с состоянием окисления I и V мало характерны и неустойчивы. Для рения наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +7, для технеция известны соединения со степенью окисления +4, +6, +7.

Химическая активность и металлические свойства ослабевают в ряду Mn — Tc — Re. В ряду напряжений технеций и рений стоят после меди, поэтому реагируют только с кислотами-окислителями, например:



При температуре 400 °С они горят в атмосфере кислорода с образованием летучих оксидов M_2O_7 .

Желтый летучий Re_2O_7 очень гигроскопичен и растворяется в воде. Степень окисления +7 рений проявляет и при взаимодей-

ствии с некоторыми неметаллами, образуя, например, ReF_7 , Re_2S_7 . Соли перренат-иона ReO_4^- растворимы в воде, еще лучше растворяются соли с анионом TeO_4^- .

Все изотопы технеция радиоактивны и с каждым годом идет его накопление за счет радиоактивных отходов деления.

Технеций находит применение в медицине при радиографических обследованиях внутренних органов. Рений в основном используют в виде сплава с платиной как катализатор при переработке нефти, а также для изготовления специальных термоэлементов. Учитывая то что число катионов, образуемых Re и Tc, очень мало, химия их развита слабо; в данной книге не приводятся конкретные соединения. Их оксианионы дают многочисленные комплексные соединения, которые хорошо изучены, имеют сложное и переменное строение.

Вопросы и задания

1. В чем сходство и в чем различие свойств элементов побочной подгруппы VII группы? Составьте электронные формулы этих элементов.

2. Как распространены в природе металлы побочной подгруппы VII группы? Где они применяются?

3. Рений растворяется не только в кислотах-окислителях, но и в горячей бромной воде с образованием HReO_4 . Напишите уравнение реакции, составьте электронную схему. Окислителем или восстановителем является бром в этой реакции?

4. Рений образует ряд стабильных солей: K_2ReCl_6 , KReO_4 . Определите степень окисления рения и постройте графические формулы этих солей.

5. Рений образует оксиды: Re_2O , ReO , ReO_2 , ReO_3 , Re_2O_7 . Классифицируйте их. Какие кислоты соответствуют кислотным оксидам?

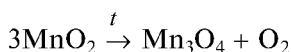
6. Можно ли подсчитать содержание технеция в земной коре по массе? Почему?

*21.2. Марганец и его соединения

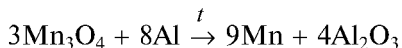
Марганец

Нахождение в природе. В свободном виде марганец не встречается, он входит в состав различных руд: пиролюзита MnO_2 , браунита Mn_2O_3 , гаусманита Mn_3O_4 , марганцевого шпата MnCO_3 . Наиболее важный из них — пиролюзит.

Получение. Из пиролюзита металлический марганец чаще всего получают алюмотермическим способом: сначала его обжигают



чтобы удалить кислород (в противном случае реакция MnO_2 с алюминием вследствие выделения большого количества теплоты может стать неуправляемой), затем полученный оксид Mn_3O_4 смешивают с алюминиевым порошком и поджигают:



Однако этим способом нельзя получить марганец высокой чистоты. Чистый (99,98 %) марганец получают электролизом водных растворов хлорида или сульфата марганца(II).

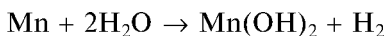
Физические свойства. В чистом состоянии марганец — это серебристо-белый металл, по внешнему виду похож на железо, но в отличие от него более хрупкий и твердый. На воздухе покрывается защитной оксидной пленкой в виде пестрых пятен.

Химические свойства. В значительной степени химические свойства марганца зависят от его чистоты.

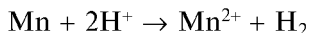
1. *Отношение к неметаллам.* При высокой температуре в присутствии воздуха или в мелкоизмельченном состоянии марганец сгорает с образованием оксидов различного состава. Энергично протекает его реакция с галогенами с образованием солей типа MnX_2 . При нагревании марганец соединяется с углеродом, азотом, фосфором, серой с образованием соответственно Mn_3C , MnN_3 , MnP , MnS .

С водородом марганец химически не взаимодействует, но может поглощать его.

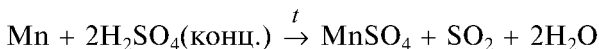
2. *Отношение к сложным веществам.* Марганец взаимодействует с парами воды:



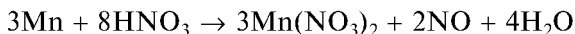
легко растворяется в кислотах — из HCl и разбавленной H_2SO_4 вытесняет водород:



концентрированную H_2SO_4 при нагревании восстанавливает до SO_2 :



азотную кислоту — до NO :



Концентрированные растворы щелочей не взаимодействуют с марганцем.

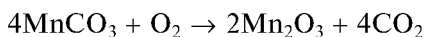
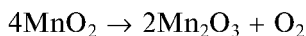
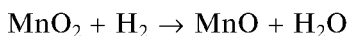
Применение. Марганец широко используют в производстве стали в качестве раскислителя и легирующего металла. Сталь, содержащая 1,5 % углерода и 11—15 % марганца, обладает большой износостойкостью и твердостью, ее применяют для изготовления дробилок, деталей экскаваторов, железнодорожных рельсов.

Сплавы марганца с медью обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью. Из этих сплавов делают лопатки турбин, а если к данному сплаву добавить никель, то получается марганцовистая бронза, применяемая для изготовления точных резисторов вследствие незначительной зависимости электрической проводимости этого сплава от температуры.

Соединения марганца

Марганец образует соединения со степенью окисления от +1 до +7. Большинству из них соответствуют оксиды. Хорошо изучены MnO — основной оксид, Mn_2O_3 — основной с признаками амфотерности, MnO_2 — амфотерный и Mn_2O_7 — типичный кислотный оксид. Существование оксида марганца(VI) MnO_3 в свободном состоянии, по данным многих источников, сомнительно, его производные — манганаты $M_2^I MnO_4$, особенно щелочных металлов, широко известны.

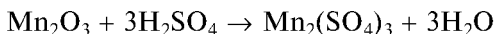
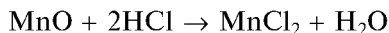
Оксид марганца(II) MnO и *оксид марганца(III)* Mn_2O_3 получают из оксидов с большей степенью окисления или прокаливанием солей марганца(II), например:



Оксид MnO представляет собой порошок зеленовато-серого цвета, нерастворимый в воде.

Оксид Mn_2O_3 — черный аморфный порошок, в воде не растворяется.

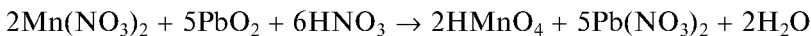
Как основные оксиды MnO и Mn_2O_3 растворяются в кислотах:



Гидроксид марганца(II) $Mn(OH)_2$ имеет белый цвет, *гидроксид марганца(III)* $Mn(OH)_3$ — черный. Они практически не растворяются в воде и являются очень слабыми и неустойчивыми основаниями.

Соли марганца(II) имеют розовую окраску, хорошо растворяются в воде и являются устойчивыми, соли же марганца(III), как правило, неустойчивы.

Соли марганца(II) проявляют восстановительные свойства. В кислой среде они могут окисляться сильными окислителями до H_2MnO_3 и $HMnO_4$, например:



В щелочной среде многие окислители окисляют марганец(II) до марганца(VII):



Из соединений марганца(II) практическое значение имеют несколько его солей.

Карбонат марганца(II) MnCO_3 используют для изготовления масляной краски (марганцевые белила).

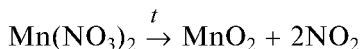
Сульфат марганца(II) MnSO_4 применяют для окраски тканей, в сельском хозяйстве как средство, стимулирующее прорастание семян.

Нитрат марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ используют для получения чистого оксида марганца(IV), разделения редкоземельных элементов способом фракционированной кристаллизации.

Соли марганца(III) малочисленны и малоустойчивы; как правило, окрашены в темный цвет и склонны к комплексообразованию.

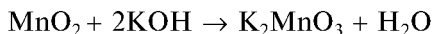
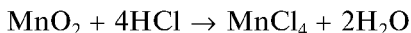
Интерес представляет фиолетовый фосфат марганца(III), применяемый в качестве устойчивой на воздухе малярной краски (марганцевая фиолетовая).

Оксид марганца(IV) MnO_2 (*пиролюзит*) — наиболее устойчивое кислородное соединение марганца, являющееся его важнейшим минералом. Оксид MnO_2 может быть получен синтетическим путем, например нагреванием нитрата марганца(II):



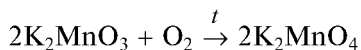
Как природный, так и синтетический MnO_2 имеют цвет от серого до серо-черного. Они нерастворимы в воде. Оксид MnO_2 применяют как основное сырье для получения марганца и его соединений; широко используют как окислитель в стекольной, лакокрасочной, электротехнической промышленности. В смеси с оксидом углерода(II) пиролюзит применяют для каталитического окисления CO в противогАЗах.

Оксид MnO_2 проявляет амфотерные свойства, однако основные и кислотные функции оксида марганца(IV) очень слабо выражены:

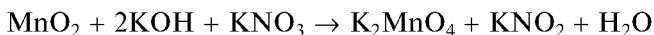


Соли марганца(IV) неустойчивы, распадаются при незначительном нагревании:





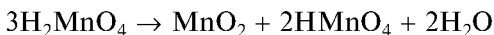
Соли марганца(VI) (соли марганцевой кислоты H_2MnO_4 — *манганаты*) образуются при сплавлении MnO_2 с щелочами в присутствии окислителей, например:



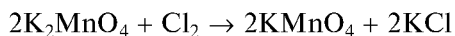
Манганаты устойчивы только на холоду, при незначительном нагревании распадаются:



Неустойчива и сама кислота H_2MnO_4 , которая является слабой и существует только в растворе:



Все производные марганца(VI) являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде), проявляют и восстановительные свойства, переходя в соединения марганца(VII):



или одновременно и те, и другие функции, вступая в реакции диспропорционирования:

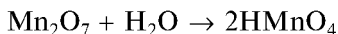


Широко известны соединения марганца(VII).

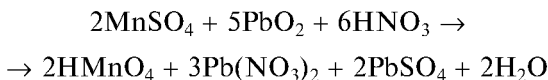
Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 может быть получен при действии холодной серной кислоты на KMnO_4 :



Оксид Mn_2O_7 представляет собой темно-зеленую маслянистую жидкость, разлагающуюся со взрывом при нагревании на MnO_2 и O_2 . Также со взрывом протекает реакция Mn_2O_7 при соприкосновении с эфиром и спиртом. Оксид Mn_2O_7 хорошо растворяется в воде с образованием марганцевой кислоты HMnO_4 — раствора фиолетового цвета:



Марганцевая кислота HMnO_4 устойчива только при содержании в водном растворе менее 20 %; безводную получить не удалось. Марганцевую кислоту можно получить при окислении соединений марганца(II) в кислой среде (H_2SO_4 или HNO_3 , но не HCl , так как HMnO_4 в присутствии хлорид-иона Cl^- восстанавливается) при помощи сильных окислителей, например PbO_2 или NaBiO_3 :



Марганцовая кислота является сильной и в водном растворе почти полностью диссоциирована. Концентрированные растворы кислоты неустойчивы и разлагаются с образованием MnO_2 и атомарного кислорода:



или озона:

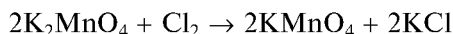


Соли марганцовой кислоты (перманганаты) — устойчивые соединения. Кристаллогидраты состава $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворяются в воде; безводные перманганаты CsMnO_4 , KMnO_4 , $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ — плохо растворимы.

Наибольшее распространение и практическое применение имеет перманганат калия KMnO_4 , который может быть получен из манганата калия несколькими способами: длительным кипячением в воде



или окислением хлором



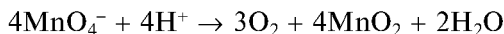
В промышленности KMnO_4 получают электролитическим окислением манганата K_2MnO_4 .

Перманганат калия KMnO_4 представляет собой устойчивые на воздухе призматические кристаллы фиолетово-красного цвета. При нагревании разлагаются:

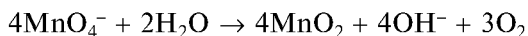


Растворы перманганата калия неустойчивы и разлагаются (особенно на свету):

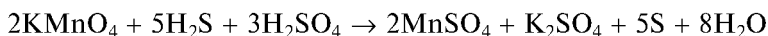
- в кислой среде



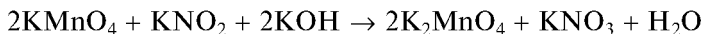
- в нейтральной и щелочной средах



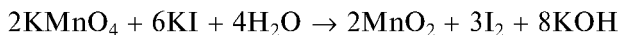
В присутствии сильных восстановителей перманганат-ион MnO_4^- в кислой среде превращается в ион Mn^{2+} :



в щелочной среде ион MnO_4^- превращается в ион MnO_4^{2-} :



в нейтральной среде ион MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 :



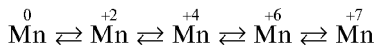
Вследствие сильных окислительных свойств KMnO_4 применяют для отбелики шерсти, шелка, хлопка, для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ (щелочным раствором). Разбавленный (0,1 %) раствор является хорошим дезинфицирующим средством и применяется для промывания ран, приема внутрь при некоторых отравлениях, для полоскания горла. Раствором перманганата калия протравливают древесину, чтобы придать ей вид орехового дерева. Он служит для осветления масла и очистки уксусной кислоты от примесей.

Вопросы и задания

1. Как получают металлический марганец, где его применяют? Напишите уравнения реакций, происходящих на катоде и аноде при электролизе раствора нитрата марганца(II), если: а) анод угольный; б) анод марганцевый.

2. С какими из следующих веществ будет взаимодействовать марганец: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O , KOH , H_2 , O_2 , HNO_3 , HCl , Br_2 ?

3. Напишите уравнения реакций с изменением степени окисления марганца в соответствии с приведенной схемой:



Укажите характер среды, в которой происходит это превращение.

4. Напишите уравнения реакций, в которых MnO_2 проявляет: а) восстановительные свойства; б) окислительные свойства; в) степень окисления не изменяется.

5. Почему при смешивании растворимых солей MnCl_2 и K_2S не образуется осадка «телесного цвета» MnS ? Напишите уравнения реакций.

6. Сколько граммов KMnO_4 потребуется для окисления: а) 15,2 г FeSO_4 в кислом растворе; б) 12,6 г Na_2SO_3 в щелочном растворе; в) 16,6 г KI в нейтральной среде? (Ответ: а) 3,16 г; б) 31,6 г; в) 5,26 г.)

ГЛАВНАЯ И ПОБОЧНАЯ ПОДГРУППЫ VIII ГРУППЫ

Изучив главу, следует:

знать особенности построения побочной подгруппы и строения атомов металлов; характерные для них физические и химические свойства; основные методы получения; свойства, способы получения и применение железа и его соединений;

уметь находить сходство и различия в свойствах элементов как семейств, так и главной и побочной подгрупп VIII группы.

***22.1. Общая характеристика побочной подгруппы**

В побочную подгруппу VIII группы входят три «триады» элементов: первую триаду образуют *железо Fe, кобальт Co, никель Ni*; вторую — *рутений Ru, родий Rh, палладий Pd*; третью триаду — *осмий Os, иридий Ir, платина Pt*. Первую триаду элементов называют *семейством железа*, так как железо, кобальт и никель близки по свойствам и существенно отличаются от шести остальных элементов. Шесть элементов второй и третьей триад объединяют в *семейство платиновых металлов*, близких по свойствам и распространению в природе.

Кобальт и никель в природе встречаются вместе, главным образом в виде соединений с мышьяком (шмальтин CoAs_2 , кобальтин CoAsS , гередорфит NiAsS , ульманит NiSbS), да и химия соединений этих металлов имеет много общего.

Получают кобальт и никель из мышьяковистых руд. При обжиге их при доступе воздуха образуется смесь оксидов. Эту смесь обрабатывают соляной кислотой и из полученного раствора рядом реактивов раздельно осаждают сопутствующие металлы и кобальт в виде оксида кобальта. Большая часть никеля при этом остается в растворе. Из оксидов кобальта и никеля после прокаливания с соответствующими восстановителями получают металлический кобальт и никель.

Все платиновые металлы — Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt относятся к числу редких элементов; наиболее распространенным из них является платина. В природе они находятся в основном в самородном состоянии, а также входят в состав руд. В одних и тех же платиновых рудах содержатся не только все платиновые металлы, но и другие благородные металлы, такие как серебро и золото.

Кобальт представляет собой блестящий металл, обладающий большой твердостью, прочностью; он тягуч и плохо поддается ковке.

Никель — серебристо-белый металл с сильным блеском. Хорошо поддается обработке — полировке, ковке, сварке, вальцеванию, вытягиванию в проволоку.

При обычных условиях никель и кобальт достаточно устойчивы по отношению к воде и воздуху. При высокой температуре никель и кобальт реагируют с парами воды с образованием оксидов и выделением водорода, сгорают в токе кислорода до оксидов состава MO.

С железом, хромом и марганцем Ni и Co образуют твердые растворы в любых соотношениях, без образования соединений, а вот с алюминием никель образует соединение AlNi.

При нагревании Ni и Co соединяются с галогенами, серой, фосфором, мышьяком, сурьмой, углеродом, кремнием, бором; не реагируют с азотом.

Разбавленные кислоты HCl, H₂SO₄, HNO₃ медленно растворяют кобальт и никель. В концентрированной холодной азотной кислоте металлы пассивированы, при незначительном нагревании растворяются в ней.

Кобальт и никель находят широкое применение в промышленности, медицине, быту.

Кобальт служит важнейшей составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Кобальтовые сплавы, содержащие 20—27 % хрома, применяют в конструкциях авиационных турбин.

Сплавы на основе никеля и кобальта нашли применение в авиационной и космической технике.

Широко используют кобальтовые и никелевые электролитические покрытия как средство защиты других металлов от коррозии и для декоративных целей.

Сплавы на основе никеля и меди хорошо куется, прокатываются, штампуются и т.д. Такие сплавы уже давно стали применять для чеканки монет. Добавка 20 % никеля к меди полностью «гасит» красный цвет меди, придавая сплаву (мельхиору) серебряный вид.

Тонкораздробленный никель применяют в качестве катализатора при превращении жидких жиров в твердые.

Кобальт используют для производства эмалированной посуды, красок, лаков. Радиоактивный изотоп кобальта ⁶⁰Co применяют для облучения пораженных раком тканей.

В свободном состоянии семейство платиновых металлов представляет собой очень тугоплавкие и труднолетучие металлы; Pd, Rh, Pt хорошо поддаются механической обработке, тогда как Ru, Os, Ir более твердые и хрупкие.

Платиновые металлы в обычных условиях устойчивы к действию химических веществ и прежде всего минеральных кислот.

В компактном состоянии Os, Ir, Ru, Rh не растворяются ни в одной из кислот, даже в «царской водке». Палладий и платина более реакционноспособны: палладий легко растворяется в азотной кислоте и особенно в «царской водке», платина легко растворяется в «царской водке» и медленно растворяется даже в HCl в присутствии воздуха.

Все платиновые металлы можно перевести в растворимое состояние нагреванием их со смесью соляной кислоты и хлората в запаянной трубке.

Все платиновые металлы хорошо сплавляются с щелочами в присутствии окислителей. Это следует учитывать при применении лабораторной посуды из платины. Сплавление с КОН в платиновом тигле приводит к коррозии тигля, хотя металл остается блестящим, а сплав прозрачным. Платиновая посуда особенно легко разрушается при сплавлении со смесями, содержащими оксиды, пероксиды, карбонаты.

Платиновые металлы сплавляются с карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов с образованием кислородсодержащих солей.

Все платиновые металлы при продолжительном нагревании на воздухе при температуре выше 1 000 °С теряют массу из-за образования летучих оксидов, но такие колебания массы не учитывают на практике, за исключением некоторых случаев прокаливания платиновой посуды.

Платиновые металлы легко подвергаются хлорированию, при этом получены хлориды состава PtCl₂, PdCl₂, для остальных — состава MCl₃.

Основное применение связано с каталитическими свойствами самих платиновых металлов. Используются они в виде сетки или фольги.

Около половины всей потребляемой платины используют в качестве катализатора в химической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Платинородиевые катализаторы ускоряют процесс окисления NH₃ до NO. Присадка 5—10 % родия намного повышает прочность сетки, а потери платины в процессе производства уменьшаются в 1,5—2 раза. Рутениевые катализаторы, обладающие исключительной избирательной способностью, применяют для синтеза синильной кислоты из аммиака и метана, для получения предельных углеводородов из водорода и оксида углерода(II), глицерина из целлюлозы. Палладий как катализатор применяют в производстве ацетилена, многих фармацевтических препаратов. В реакциях гидрогенизации органических веществ используют осмиевые катализаторы.

Платинорениевые и платиногерманиевые катализаторы применяют для риформинга сырой нефти.

Большое значение имеют сплавы на основе платиновых металлов. Добавка 10 % иридия к платине повышает ее прочность и твердость почти втрое. Такие сплавы обладают исключительной коррозионной стойкостью. Из них делают жаростойкие тигли, чашки, стаканы, шпатели, фильтры, контакты для электродвигателей, термопары.

Платиноиридиевые сплавы используют в ювелирном деле (как и сплавы платины с золотом, серебром, палладием) в качестве оправы для бриллиантов, жемчуга.

Из сплава платины с родием (7 % Rh) делают сосуды для плавления стекломассы и получения тончайших стеклянных и кварцевых нитей. Термопары из платинородиевой проволоки позволяют измерять температуру до 1 800 °С.

Большой износостойкостью обладают сплавы, в состав которых введен осмий — один из самых тяжелых, самых твердых и самых дорогих платиновых металлов. Из таких сплавов делают напайку на кончик пера дорогих авторучек; из сплава осмия с другими платиновыми металлами или вольфрамом и кобальтом изготавливают небольшие детали точных измерительных приборов.

Широко используют для очистки водорода самый доступный (примерно в 5 раз дешевле платины) и перспективный из всех платиновых металлов — палладий. Используется способность водорода с большой скоростью диффундировать через тонкую (до 0,1 мм) пластинку из палладия. Палладий считается эталоном водородного сорбента (1 см³ его поглощает 940 см³ водорода). Правда, металлический рутений сорбирует до 1 500 объемов, но выделить сам металл высокой чистоты пока еще не удалось никому. Не удастся изготовить из него какие-либо изделия из-за его хрупкости.

Металлы побочной подгруппы VIII группы образуют многочисленные соединения. В большинстве своих соединений кобальт и никель двух- и трехвалентны. Двухвалентное состояние характерно для простых соединений, трехвалентное — для комплексных.

Оксиды кобальта(II) и никеля(II) можно получить при нагревании гидроксидов, карбонатов, нитратов кобальта(II) и никеля(II).

С кислородом Co и Ni дают при определенных условиях оксиды CoO и NiO — порошки серо-зеленого цвета, а также черный смешанный оксид Co₃O₄, темно-коричневый оксид Co₂O₃. Существование безводных оксидов Ni(III) и Ni(IV) не доказано.

Оксид кобальта(II) образует двойные соли с оксидами металлов типа CoO · M₂O₃, а оксид кобальта(III) — с оксидами двухвалентных металлов типа Co₂O₃ · MO.

Оксид CoO слабо амфотерен и способен растворяться в очень концентрированных щелочах с образованием голубых растворов, содержащих ион Co(OH)₄²⁻.

Оксид NiO практически не обладает амфотерными свойствами. При действии на соли Co(II) и Ni(II) щелочью можно получить осадок $\text{Co}(\text{OH})_2$ синего или розового (в зависимости от условий осаждения) цвета и зеленого геля гидроксида никеля(II) $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ характеризуется только основными свойствами. Он легко растворяется в кислотах, а также в водном растворе аммиака с образованием аминок комплексов, таких как $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ и $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ обладает амфотерными свойствами: растворяется в концентрированных щелочах с образованием темно-голубого раствора, содержащего ионы $\text{Co}(\text{OH})_4^{2-}$, из которого можно осадить $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{OH})_4]$ и $\text{Ba}[\text{Co}(\text{OH})_4]$.

Известны растворимые в воде галогениды кобальта(II) и никеля(II), а также сульфиды CoS и NiS черного цвета.

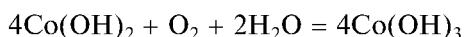
При взаимодействии гидроксидов кобальта(II) и никеля(II) с соответствующими кислотами можно получить нитраты, сульфаты, карбонаты, фосфаты и др.

Отличается процесс термического разложения нитрата никеля(II):



Такое разложение типично только для нитратов щелочных и щелочноземельных металлов и не присуще другим металлам, кроме никеля.

При действии на $\text{Co}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха можно получить осадок гидроксида кобальта(III) коричнево-бурого цвета:



При обработке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в щелочной среде в присутствии сильных окислителей образуется осадок $\text{Ni}(\text{OH})_3$ черного цвета:



При взаимодействии этих гидроксидов с кислотами происходит восстановление Co и Ni до степени окисления +2 и выделение свободного кислорода.

Известно много комплексов кобальта и никеля со степенью окисления +2, +3 и несколько комплексов Co и Ni в состоянии окисления +4, однако они неустойчивы и плохо изучены.

Прямым или косвенным путем платиновые металлы образуют оксиды со степенью окисления +2 (Pd, Pt), +3 (Rh, Ir), +4 (все платиновые), +8 (Ru, Os). Хорошо изучены соединения состава RuO_4 , OsO_4 . Оранжево-желтый оксид RuO_4 (температура плавления 25 °C) образуется при нагревании соединений рутения в кислом растворе с такими окислителями, как KMnO_4 или HClO_4 . Растворимость в воде RuO_4 незначительна.

Для бесцветного OsO_4 (температура плавления 40°C) окислителем может являться HNO_3 . Оксид осмия(VIII) можно получить и при нагревании мелкоизмельченного осмия в токе кислорода. Его водный раствор не дает кислой реакции на лакмус, но с сильными щелочами OsO_4 образует непрочное соединение, например $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$. Оксид OsO_4 растворяется в воде, спирте и эфире.

Оксиды RuO_4 , OsO_4 являются сильными окислителями, что широко используют при синтезе органических веществ (например, лекарственного препарата — кэртизона).

Все платиновые металлы наряду с простыми соединениями образуют многочисленные комплексы со степенью окисления металла от +2 до +6.

Вопросы и задания

1. В чем особенности построения побочной подгруппы VIII группы? Охарактеризуйте семейства, триады.
2. Как распространены металлы подгруппы в природе; как их получают?
3. С какими из следующих веществ реагирует никель: H_2O (пар), MgCl_2 , N_2 , O_2 , KOH , HNO_3 (горячая)? Напишите уравнения реакций.
4. Как относятся гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$: а) к кислотам; б) щелочам? Есть ли различия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
5. Какой металл семейства платиновых в отличие от других растворяется в концентрированной азотной кислоте?
6. Как ведут себя металлы семейства платиновых при сплавлении с щелочами в присутствии окислителей? При каких обстоятельствах это надо учитывать?

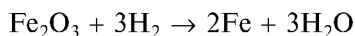
22.2. Железо и его соединения

Железо

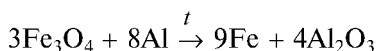
Нахождение в природе. Железо — второй по распространенности в природе металл после алюминия и четвертый по содержанию в земной коре элемент после кислорода, кремния и алюминия. В самородном состоянии встречается очень редко (образует метеориты, в небольших количествах иногда входит в базальты). Важнейшими железными рудами являются:

Состав	Название	Содержание Fe, %
Fe_3O_4	магнетит (магнитный железняк)	72
Fe_2O_3	гематит (красный железняк)	65
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	лимонит (бурый железняк)	60
FeS_2	пирит (серный колчедан)	46,6
FeCO_3	сидерит (железный шпат)	35

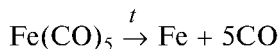
Получение и применение железа и его сплавов. Химически чистое железо можно получить восстановлением Fe_2O_3 водородом или электролизом водных растворов солей железа(II):



Техническое железо можно получить алюмотермическим восстановлением его оксидов:



или путем термического разложения пентакарбонила железа:



Чистое железо имеет ограниченное применение. В современной технике и в обыденной жизни применяют сплавы железа: чугун, сталь. Эти сплавы отличаются разным содержанием углерода. В чугуне углерода содержится от 1,7 до 5 %, в стали — от 0,3 до 1,7 %.

Для получения чугуна и стали перерабатывают железные руды, содержащие железо в виде оксидов, поэтому в основе химического процесса получения чугуна лежит процесс восстановления железа из этих оксидов углеродом и оксидом углерода(II).

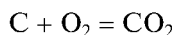
Доменный процесс. Процесс выплавки чугуна ведут в доменных печах. Доменная печь — сложное сооружение, высота которого 25—30 м, диаметр 6—8 м. Конструктивно домна имеет форму двух усеченных конусов, соединенных основаниями. Домна выложена из огнеупорного кирпича, снаружи покрыта стальным кожухом (для прочности).

В домну сверху загружают шихту, которая состоит из чередующихся слоев руды, кокса, флюсов (плавней). Обогащенная руда обычно содержит 65—72 % оксидов железа и является основным источником железа.

Кокс служит источником теплоты, является восстановителем, из него образуется оксид углерода(II), играющий роль восстановителя металла из руды. Кокс также нужен для науглероживания железа.

Флюсы (чаще всего известняк CaCO_3) необходимы для вывода пустой породы в виде шлаков, состоящих главным образом из силикатов и алюмосиликатов кальция. Они предохраняют восстановленное железо от окисления и служат для понижения температуры плавления руды.

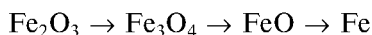
Снизу в домну подают смесь воздуха с кислородом (или чистый кислород), предварительно нагретую до 600—800 °С. Раскаленный уголь (кокс) реагирует с кислородом:



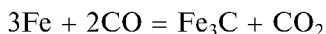
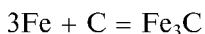
Оксид углерода(IV) реагирует с раскаленным углем с образованием CO:



Оксид CO восстанавливает железо из его оксидов по схеме:

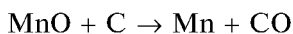
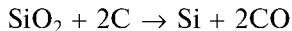
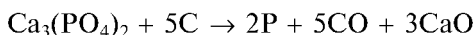
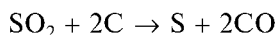


Свободное железо постепенно опускается вниз в зону более высоких температур, плавится и науглероживается за счет соединения железа с углеродом и оксидом углерода(II), образуя карбид железа (или цементит):



Карбид железа растворяется в железе. Так происходит образование чугуна.

Находящиеся в руде примеси соединений серы, фосфора, кремния, марганца восстанавливаются раскаленным коксом:



Восстановленные S, P, Si, Mn частично растворяются в расплавленном чугуне, частично уходят в шлак.

Выходящий из домны газ называют колошниковым. Он содержит до 90 % CO, N₂, CO₂ и используется в специальных сооружениях для подогрева подаваемого в домну воздуха.

Доменный процесс непрерывный. Чугун и шлак периодически выпускают из печи через специальные желоба. Остановка доменной печи проводится лишь раз в несколько лет для капитального ремонта.

В доменных печах получают три вида чугунов: литейный, перелдальный, специальный.

Литейный чугун содержит углерод в виде графита, используется для отливки чугунных изделий. Этот чугун называют еще серым, так как на изломе он имеет серый цвет.

Перелдальный чугун содержит углерод в виде цементита Fe₃C, используется для переработки в сталь. Имеет еще название — белый чугун.

Специальные чугуны различаются содержанием Si, Mn, P, S. Используются для производства высококачественной стали, для

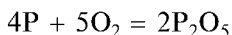
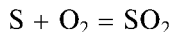
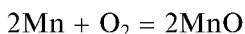
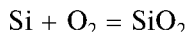
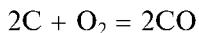
изготовления конструкционных материалов в машиностроительной и приборостроительной промышленности.

Переработка чугуна в сталь. Сталь отличается от чугуна меньшим содержанием углерода. Сырьем для получения стали служит перелый чугун, флюсы, металлолом.

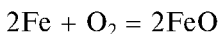
Процесс переработки чугуна в сталь сводится к удалению из него избытка углерода, серы, фосфора, кремния, марганца и других элементов. При высокой температуре кислород легко соединяется с углеродом и другими примесями, образуя оксиды. Оксид углерода(II) удаляется в виде газа, а остальные оксиды реагируют с флюсами, образуя шлак, всплывающий на поверхности стали.

По способам окисления примесей различают два конверторных процесса: бессемеровский и томасовский, а также мартеновский и электротермический.

Бессемеровский (кислый) и томасовский (основной) процессы проводят в конверторах. Конвертор представляет собой большой грушевидный сосуд (емкостью 20—60 т), футерованный внутри огнеупорным материалом. Днище конвертора снабжено отверстиями, через которые вдувается воздух. При этом происходит окисление примесей:



а также в небольшой степени

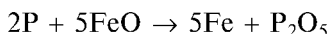
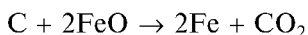
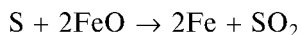
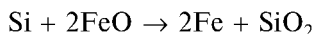
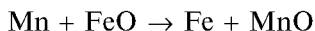


В случае *бессемеровского* процесса, когда конвертор футерован силикатным кирпичом кислотного характера, оксиды MnO и FeO переходят в легкоплавкий шлак в виде силикатов. Примеси фосфора и серы при этом не удаляются, что является недостатком этого способа.

Поэтому для переработки конверторным методом чугунов с повышенным содержанием фосфора и серы используют *томасовский* процесс. Конвертор здесь уже футерован огнеупорным доломитовым кирпичом основного характера; кроме того, в конвертор добавляют CaO. Образующийся при этом шлак $Ca_3(PO_4)_2$ размалывают и используют в качестве ценного удобрения под названием томасовой муки. К недостаткам томасовского метода относятся высокая стоимость доломита, а также, как и при бессемеровском процессе, расплавленный чугун должен быть только определенного состава, да и сами процессы являются нерегулируемыми. Но, с другой стороны, есть и достоинства конверторных спо-

собов: большое количество выделяемой теплоты (отпадает необходимость в дополнительном обогреве) и быстрое протекание процесса.

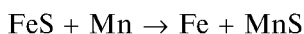
Чугуны произвольного состава могут быть переработаны *мартеновским методом*, где для окисления примесей наряду с кислородом используют твердые окислители в виде оксидов железа, присутствующих в руде, чугуне, металлоломе, являющихся и сырьем:



Оксид марганца(II) и оксид кремния(IV) образуют шлак — силикат марганца(II):

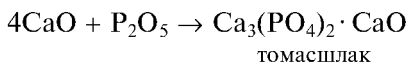


Марганец способствует удалению части серы, являющейся вредной примесью:



Сульфид марганца(II) не растворяется в жидком металле и переходит в шлак.

Фосфор из стали удаляют с помощью негашеной извести CaO:



Мартеновские печи — сложные инженерные сооружения; относятся к типу пламенных печей. Они нагреваются пламенем, образующимся при сгорании газообразного или жидкого топлива (мазута). Переделку чугуна в сталь ведут при температуре 1 800 °С.

Процесс плавки длится 5—6 ч. За это время можно брать пробы стали, определять ее состав, вводить легирующие добавки, чтобы получить сталь заданных свойств.

Все производственные процессы на мартеновских печах полностью механизированы и автоматизированы.

Достоинством мартеновского метода является регулируемость процесса, более полное отделение шлаков, что дает возможность получать различные и более качественные сорта стали.

Наиболее качественные сорта стали получают *электротермическим способом*. Им пользуются для улучшения качества конверторной стали путем переплавки, а также для науглероживания и раскисления железа, полученного мартеновским способом. Этим способом выплавляют большинство сортов легированных сталей,

содержащих такие легирующие элементы, как Mn, Si, Ni, Cr, Cu, V, Mo, W.

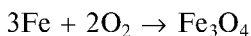
При возрастании содержания марганца и кремния (2,5 %) в сталях получают твердые, упругие и прочные стали, идущие на изготовление пружин, осей и других важных деталей машин. Сплавы, содержащие до 15 % кремния, отличаются высокой кислотостойкостью. Сталь с высоким содержанием никеля (36 %) идет на изготовление часовых механизмов, так как обладает малым коэффициентом расширения. Быстрорежущие стали в качестве легирующих добавок содержат Cr, V, W. Инструментами из таких сталей можно обрабатывать металлы на высоких скоростях.

Широкое применение в химическом машиностроении и быту находят коррозионно-стойкие стали, содержащие 18 % хрома и 8 % никеля.

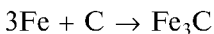
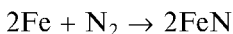
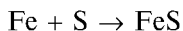
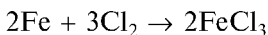
Физические свойства. Железо представляет собой блестящий белый металл с синеватым отливом; плотность $7,9 \text{ г/см}^3$; температура плавления $1539 \text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения $2872 \text{ }^\circ\text{C}$. Железо хорошо намагничивается и размагничивается.

Химические свойства. В химическом отношении железо довольно активный металл.

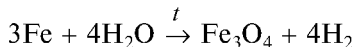
1. Взаимодействует со многими неметаллами. При нагревании железа до белого каления в присутствии кислорода образуется магнетит:



При нагревании взаимодействует с хлором, серой, азотом, образуя соответственно хлорид, сульфид, нитрид, карбид:

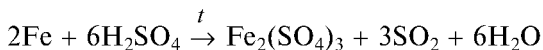


2. Пары воды разлагаются раскаленным железом:



3. Разбавленные соляная и серная кислоты растворяют железо.

В концентрированной H_2SO_4 железо при обычных условиях не растворяется, при нагревании реакция идет по уравнению



Разбавленная азотная кислота (плотность $1,034 \text{ г/см}^3$) на холоду растворяет железо:



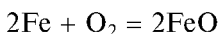
При незначительном увеличении концентрации азотной кислоты (плотность 1,073 г/см³) образуется смесь нитратов железа(II) и железа(III).

Под действием концентрированной HNO₃ при обычных условиях, так же как и под действием концентрированной H₂SO₄, железо становится пассивным из-за образования защитной пленки. При нагревании с концентрированной азотной кислотой железо реагирует по уравнению

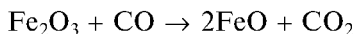


Соединения железа

Оксид железа(II) FeO получают окислением металлического железа:



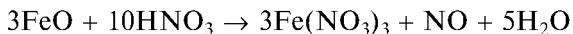
или восстановлением оксида железа(III) при температуре 500 °С:



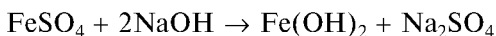
По физическим свойствам FeO представляет собой черный кристаллический порошок.

Оксид FeO — основной, легко взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами.

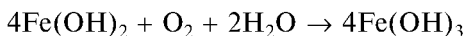
В азотной кислоте оксид железа(II) растворяется, образуя соль железа(III):



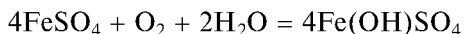
Гидроксид железа(II) Fe(OH)₂ получается в виде голубовато-белого осадка при обработке растворов солей железа(II) щелочью без доступа воздуха:



В присутствии кислорода воздуха осадок быстро темнеет и становится бурым. Это объясняется тем, что гидроксид железа(II) окисляется до гидроксида железа(III):



Соли железа(II) являются восстановителями. На воздухе в присутствии воды они постепенно окисляются в соли железа(III):

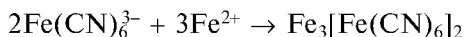


гидросульфат железа(III)

Из солей железа(II) практическое значение имеет железный купорос FeSO₄·7H₂O; применяется в текстильной промышленности при крашении тканей, в сельском хозяйстве для протравы семян и борьбы с вредителями сельского хозяйства.

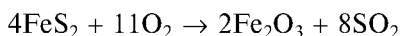
Хлорид железа(II) FeCl_2 применяют для получения чистого железа.

Качественной реакцией на ионы железа(II) является комплексная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — *красная кровяная соль* (или *гексацианоферрат(III) калия*); при взаимодействии ее с солями железа(II) образуется темно-синий осадок (турнбулева синь):



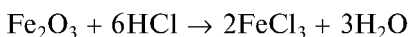
Оксид железа(III) Fe_2O_3 является устойчивым природным соединением железа, которое встречается в виде минерала *красный железняк*.

Оксид железа(III) можно получить при прокаливании пирита FeS_2 :

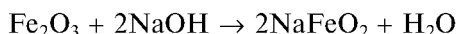


Оксид Fe_2O_3 — красный порошок, трудно растворимый в воде.

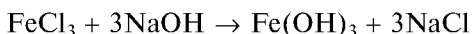
Оксид железа(III) обладает слабо выраженными амфотерными свойствами, легко растворяется в кислотах с образованием солей железа(III):



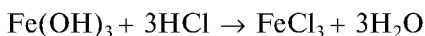
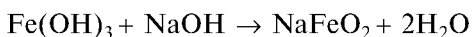
При сплавлении с гидроксидами или карбонатами щелочных металлов образуются *феллориты* (соли железистой кислоты):



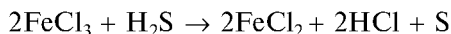
Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ образуется при взаимодействии солей железа(III) с щелочами:



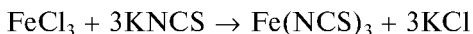
Гидроксид железа(III) трудно растворим в воде, проявляет амфотерные свойства:



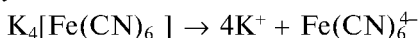
Соли железа(III) являются окислителями:



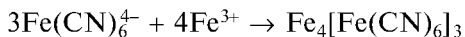
Ионы железа(III) можно обнаружить с помощью тиоцианата калия



Тиоцианат железа(III) $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ имеет кроваво-красную окраску. В растворе гексацианоферрат(II) калия (или *желтая кровяная соль*) диссоциирует:



и при взаимодействии с солями железа(III) образует темно-синий осадок (берлинскую лазурь):



Важное значение имеют некоторые соли железа(III).

Хлорид железа(III) FeCl_3 применяют в технике как окислитель в производстве органических красителей, в текстильной промышленности — для протравки тканей при подготовке их к окраске; используется в медицине как кровоостанавливающее средство.

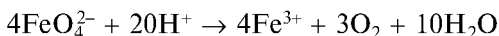
Сульфат железа(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ применяют в технике как химический реактив при гидрометаллургической переработке медных руд, как коагулянт при очистке сточных вод.

Сульфат аммония-железа(III) $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — железо-аммониевые квасцы — двойная соль, используемая в текстильной промышленности в качестве протравы.

Из соединений железа(VI) лучше всего изучены соли железной кислоты — *ферраты*, которые могут быть получены при нагревании железных опилок с калиевой селитрой или при окислении хлором суспензии $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в концентрированном растворе NaOH .

Ферраты калия K_2FeO_4 и натрия Na_2FeO_4 хорошо растворяются в воде, тогда как бариевую соль BaFeO_4 можно осадить из раствора.

Ион FeO_4^{2-} достаточно устойчив в щелочных растворах, но в нейтральной или кислой среде разлагается в соответствии с уравнением



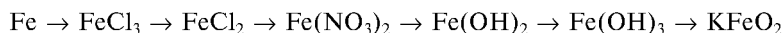
Ион FeO_4^{2-} — сильный окислитель (сильнее, чем MnO_4^-) и может окислить NH_3 до N_2 , $\text{Cr}(\text{II})$ до CrO_4^{2-} .

Вопросы и задания

1. Определите степень окисления железа в следующих соединениях: $\text{Ba}(\text{FeO}_2)_2$; $\text{NaFe}(\text{CrO}_4)_2$; $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; K_2FeO_4 .

2. С какими из следующих веществ взаимодействует оксид железа(III): H_2O , KOH , Na_2CO_3 , FeO , H_2SO_4 , MgO ? Напишите уравнения химических реакций. Какие свойства проявляет Fe_2O_3 в этих реакциях?

3. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



4. Какой осадок образуется при смешивании растворов FeCl_3 и Na_2CO_3 ? Напишите уравнения реакций с учетом гидролиза солей.

5. Напишите уравнения реакций образования темно-синих осадков «турнбулева синь» и «берлинская лазурь». Какие реактивы являются качественными на ионы железа(II) и железа(III)?

6. На восстановление 7,2 г оксида железа было израсходовано 2,24 л оксида углерода(II). Определите формулу данного оксида.

7. Смесь кобальта с железом, масса железа в которой составляет 2,8 г, обработана соляной кислотой (плотность 1,12 г/см³) с массовой долей кислоты 20%. Каков состав (%) смеси, если выделяется газ объемом 3,36 л (н.у.)? Сколько миллилитров кислоты было израсходовано? (От-вет: 32% Fe; 68% Co; 48,9 мл HCl.)

****22.3. Общая характеристика главной подгруппы**

В главную подгруппу VIII группы Периодической системы входят элементы (благородные газы) — гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe и радон Rn. Этими элементами завершается каждый период.

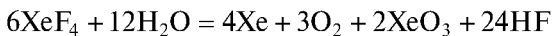
Благородные газы имеют законченную электронную конфигурацию внешнего уровня: 2 электрона (s^2) у атома гелия и по 8 электронов (s^2p^6) у атомов остальных благородных газов.

Молекулы простых веществ этих газов одноатомны и не образуют элементарных ионов.

Атомы гелия не могут быть переведены в возбужденное состояние. С гелием может сравниться неон, на двух электронных уровнях которого находятся соответственно 2 и 8 электронов. А вот наличие вакантной орбитали d -подуровня у аргона предполагает возможность перехода атома в возбужденное состояние с образованием соответствующего числа неспаренных электронов. Поэтому возможность такого перехода имеется и для ксенона, радона, криптона.

Известно несколько соединений криптона, ксенона, радона с фтором в степенях окисления от +2 до +8.

Например, белые кристаллы XeF_2 образуются при прямом синтезе из простых веществ под действием электрического разряда. При нагревании XeF_2 превращается в тетрафторид ксенона XeF_4 . Из фторидов удается получить оксиды:



В химическом отношении благородные газы в основном чрезвычайно инертны (их так и называли до 1962 г.). Все они бесцветные газы, не имеющие запаха и вкуса, умеренно растворимые в воде.

Благородные газы входят в состав воздуха, из которого были выделены неон, аргон, криптон и ксенон. Гелий содержится в радиоактивных минералах и в заметных количествах в природном газе некоторых месторождений. Он образуется при радиоактивном распаде изотопов урана и тория, которые испускают α -частицы.

Все изотопы радона радиоактивны и имеют короткий период полураспада; радон образуется как промежуточный продукт при радиоактивном распаде урана и тория.

Получают благородные газы из воздуха с помощью фракционной конденсации и перегонки.

Гелий, неон, аргон используют как наполнители ламп дневного света. Неон используют в газоразрядных трубах и как хлад-агент в технике низких температур. Аргон может применяться для создания инертной атмосферы при сварке тугоплавких металлов. Аргон и криптоном заполняют обычные лампы нака-ливания (90 % Ar, 10 % N₂). Ксенон используют для искусственного освещения при фотографировании. Гелий служит для со-здания газовой смеси (80 % He и 20 % O₂ по объему) для дыха-ния при глубоководных погружениях, а благодаря негорючести используется для наполнения летательных аппаратов.

Вопросы и задания

1. Напишите электронные конфигурации атомов элементов главной подгруппы VIII группы Периодической системы.

2. Назовите, какие из элементов главной подгруппы VIII группы Пе-риодической системы образуют химические соединения.

3. Объясните «инертность» гелия и неона.

Глава 23

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А. М. БУТЛЕРОВА. УГЛЕВОДОРОДЫ

Изучив главу, следует:

знать, какие объекты изучает органическая химия; основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова; явление изомерии и виды изомерии; способы разрыва ковалентной связи; общую формулу алканов, алкенов, алкинов, диеновых и ароматических углеводов; понятие «гомологический ряд»; правила безопасности при работе с органическими веществами;

уметь называть углеводороды согласно систематической и рациональной номенклатуре; составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства углеводов.

23.1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова

Органическая химия — это химия соединений углерода. Название «органическая» сохранилось с давних времен, когда химические соединения в зависимости от источников их получения делили на два класса — неорганические и органические. Соединения, полученные из минералов, относили к неорганическим, а соединения, полученные из живых организмов и содержащие углерод, называли органическими. В настоящее время многие органические вещества получают синтетическим путем, но название «органические» сохранилось и до наших дней.

В состав большинства органических соединений наряду с углеродом входит водород, многие из них содержат кислород и азот, некоторые — галогены, серу, фосфор. В различных сочетаниях эти элементы образуют твердые, жидкие и газообразные вещества разного цвета, вкуса, запаха; могут являться составными частями пищи, одежды, топлива, строительных материалов и т. д. Органические соединения составляют основу многих процессов химической и биохимической промышленности.

В состав молекул органических веществ могут входить десятки, а иногда и тысячи атомов, к тому же порядок расположения этих

атомов может быть различным. Этим и объясняется многообразие органических соединений. В отличие от неорганических веществ они менее стойки, при нагревании обугливаются и сгорают, большинство органических соединений не диссоциируют на ионы, углерод в их молекулах может быть соединен практически с любым элементом Периодической системы. Если по формуле неорганического соединения можно судить о его свойствах и строении, то по формуле органического вещества этого сделать обычно нельзя, так как неизвестно расположение атомов в молекуле. Органическим соединениям свойственна способность образовывать только ковалентные химические связи между атомами. Физические и химические свойства их определяются геометрическим и электронным строением молекул.

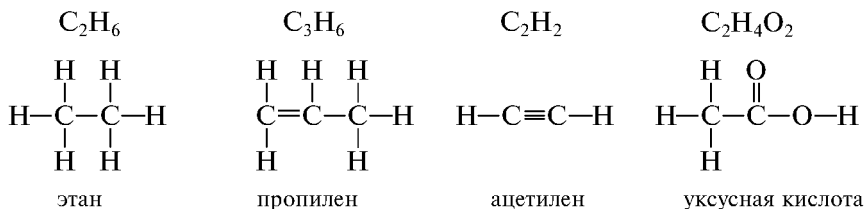
К 60-м гг. XIX в. были установлены основные понятия для создания теории строения органических веществ, такие как атомная масса, валентность.

Немецкий химик А. Кекуле определил, что в своих соединениях углерод имеет постоянную валентность, всегда равную четырем, и что атомы углерода способны образовывать цепи.

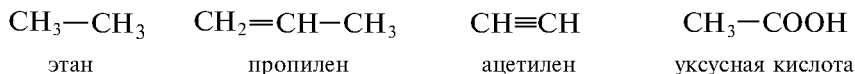
Эти отдельные факты и основные выводы из работ по синтезу органических веществ были сведены А. М. Бутлеровым в стройную теорию, которая включает ряд основных положений.

1. Атомы в молекуле каждого органического вещества соединены между собой химическими связями в строго определенной последовательности. Этот порядок атомов в молекуле и характер их связей А. М. Бутлеров назвал *химическим строением*. Валентность углерода как в простых, так и в сложных органических соединениях всегда равна четырем. При соединении атомов углерода могут образовываться одинарные, двойные и тройные связи.

Химическое строение органических веществ описывают при помощи *структурных формул*:

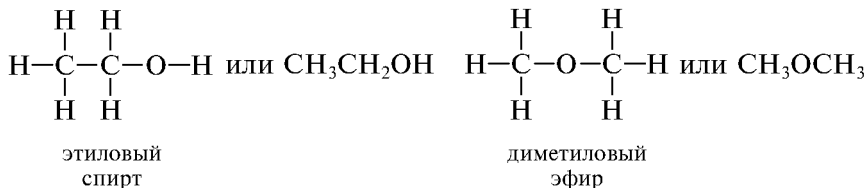


Структурные формулы с обозначением каждого атома и каждой связи с усложнением молекул становятся трудночитаемыми, поэтому их принято записывать в сокращенной форме, например:



2. Различные свойства при одинаковом качественном и количественном составе органических веществ обусловлены разным строением молекул этих веществ. Это явление получило название *изомерии*.

Например, формуле C_2H_6O соответствуют два вещества с разными свойствами:



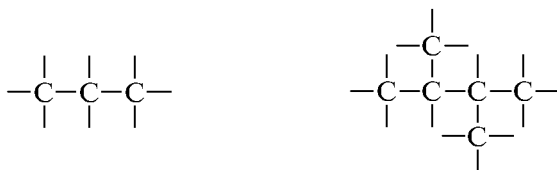
3. Изучая свойства данного вещества, можно определить строение его молекулы и выразить его определенной формулой.

4. Химические свойства атома или группы атомов могут изменяться в зависимости от других атомов или групп атомов, присутствующих в молекуле, особенно связанных друг с другом.

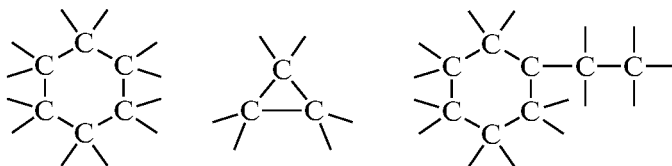
Создав теорию химического строения органических соединений, указав на познаваемость внутренней структуры молекулы, на возможность ее описания, А. М. Бутлеров привел органические соединения в определенную систему.

Органические вещества делятся на две большие группы.

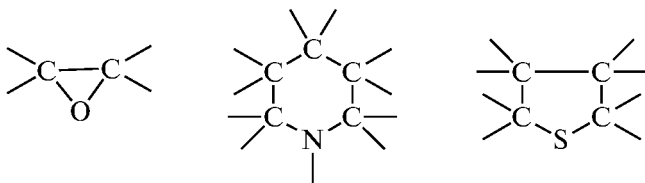
1. *Ациклические (алифатические)* соединения, имеющие незамкнутую прямую или разветвленную цепь углеродных атомов:



2. *Циклические соединения* — вещества, в молекулах которых имеются замкнутые цепи атомов. Циклические соединения в свою очередь делятся на *карбоциклические*, в которых циклы состоят только из атомов углерода, например:



и *гетероциклические* — вещества, молекулы которых содержат замкнутые цепи, образованные кроме атомов углерода атомами других элементов, например кислорода, азота, серы:



Вопросы и задания

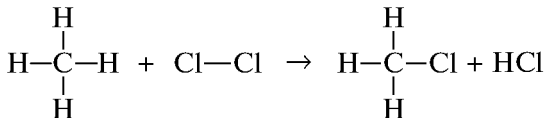
1. В чем причина многообразия органических веществ?
2. Почему данный раздел химии получил название «Органическая химия» и почему это название не совсем верно?
3. Охарактеризуйте химическое строение органических веществ по Бутлерову.
4. Почему положение органической химии в системе химических наук особенное?
5. В чем заключается явление изомерии?
6. Почему возможно существование изомеров?
7. Сколько изомеров имеет бутан C_4H_{10} ?
8. Чем классификация органических соединений отличается от классификации неорганических соединений?

23.2. Предельные углеводороды

Предельными (насыщенными) углеводородами (парафинами, алканами) называют углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода.

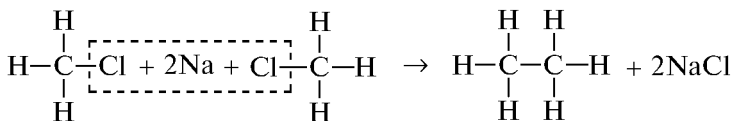
Номенклатура и изомерия. Простейшим представителем предельных углеводородов является метан CH_4 .

Если на метан подействовать хлором, образуется галогенопроизводное — хлорметан (хлористый метил):



хлорметан

из двух молекул которого в присутствии металлического натрия получаем другой предельный углеводород — этан (*реакция Вюрца*):



этан

Таким образом можно получить и другие предельные углеводороды.

Следующие за этаном углеводороды будут иметь следующие формулы и названия: C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан, C_5H_{12} — пентан, C_6H_{14} — гексан, C_7H_{16} — гептан, C_8H_{18} — октан и т.д.; они образуют *гомологический ряд*.

Первые четыре члена ряда предельных углеводородов: метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} имеют тривиальные (от лат. *trivialis* — обычный, простой) названия. Начиная с углеводорода C_5 названия производятся от соответствующих греческих числительных, в некоторых случаях применяют латинские названия, например: пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} , октан C_8H_{18} и т.д.

Каждый член гомологического ряда, как видно из приведенных формул, отличается на группу CH_2 , называемую *гомологической разностью*. Если число атомов углерода обозначить n , то число атомов водорода в алкане будет равно $2n + 2$; общая формула предельных углеводородов C_nH_{2n+2} .

Например, в нонане число атомов углерода $n = 9$, число атомов водорода исходя из формулы $2n + 2$ равно 20, а формула нонана C_9H_{20} .

Если от молекулы предельного углеводорода отнять один атом водорода, то такой остаток молекулы называют *радикалом*.

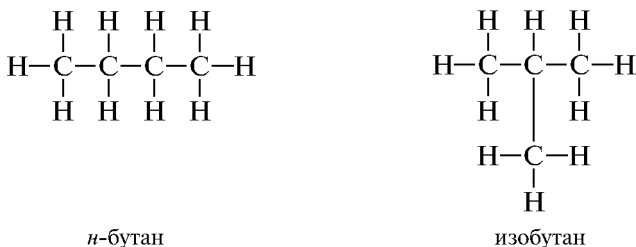
Названия радикалов образуют от названий предельных углеводородов, от которых они произошли, с заменой окончания *-ан* на *-ил*, например:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8
метан	этан	пропан
$-CH_3$	$-C_2H_5$	$-C_3H_7$
метил	этил	пропил

Для пентана существует исключение, его радикал $-C_5H_{11}$ называют амилем.

Радикалы имеют общее название *алкилы*.

Начиная с бутана предельные углеводороды могут иметь различное строение:

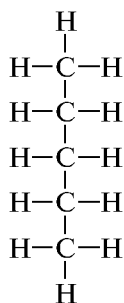


В формуле *n*-бутана все атомы углерода последовательно связаны друг с другом, в формуле изобутана имеется разветвление (боковая цепь).

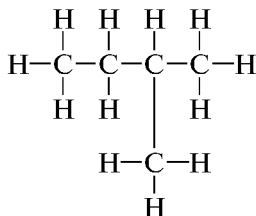
Соединения, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но разное строение, называют *изомерами*.

В приведенном выше примере для бутана характерны два изомера: с неразветвленной цепью углеродных атомов — нормальный бутан (*n*-бутан) и разветвленной — изобутан.

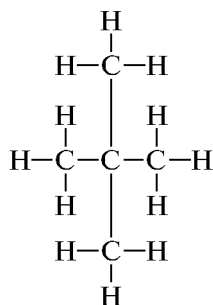
Для следующего гомолога — пентана число изомеров будет равно трем:



n-пентан



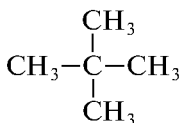
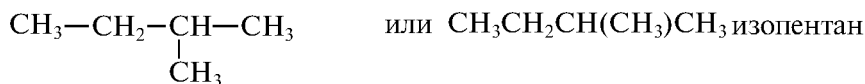
изопентан



изопентан

Число изомеров для алкана C_{10} — 75, для C_{20} — 366 319.

Развернутой структурной формулой пользоваться неудобно, поэтому изомеры пентана можно изобразить так:

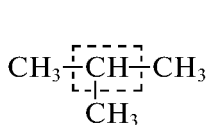


Очевидно, два углеводорода с разным строением не могут иметь одинаковое название. Поэтому для точного обозначения состава и строения органических соединений с разветвленными изомерами в настоящее время применяют следующие варианты номенклатуры: рациональную, систематическую (женевскую), современную международную.

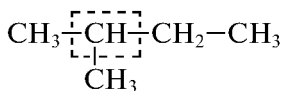
Рациональная номенклатура рассматривает предельные углеводороды как производные метана, в котором один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. Причем выбирают тот атом углерода, у которого больше всего заместите-

лей (радикалов). Радикалы перечисляют в порядке усложнения, а если имеется несколько одинаковых заместителей, то перед их названием ставят греческие числительные («ди» — два, «три» — три, «тетра» — четыре, «пента» — пять и т. д.).

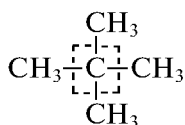
Согласно рациональной номенклатуре алканы имеют следующие названия:



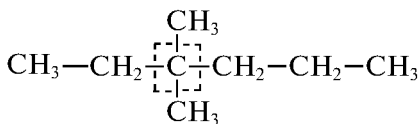
I
триметилметан



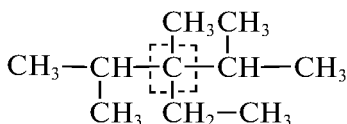
II
диметилэтилметан



III
тетраметилметан



IV
диметилэтилпропилметан



V
метилэтилдиизопропилметан

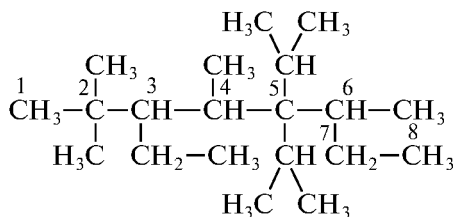
Чем сложнее формула углеводорода, тем труднее давать ему название согласно рациональной номенклатуре, а иногда и невозможно. Поэтому чаще используют названия согласно систематической (женевской) или современной международной номенклатуре.

Систематическая (женевская) номенклатура была выработана в 1892 г. в г. Женеве Международным конгрессом химиков (откуда и получила свое название). Позднее, начиная с 1930 г., разными комиссиями была выработана система правил, рекомендованная в 1957 г. как современная номенклатура Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Эти правила в основном соответствуют систематической номенклатуре, но вносят в нее упрощения для названий простейших радикалов в боковой цепи.

Называя углеводород согласно *современной международной номенклатуре* ИЮПАК (эта система во многом одинакова для других классов органических соединений), выбирают наиболее длинную цепь углеродных атомов и нумеруют их, начиная с того конца, к которому ближе всего расположен радикал. Затем называют номер углеродного атома, с которым связан заместитель (начиная с простейшего); в конце указывают название углеводорода, которому соответствует длинная цепь. Если один и тот же радикал в боковой цепи встречается несколько раз, то перед ним ставят *ди-*, *три-*, *тетра-*, ..., чтобы указать число этих радикалов, а положение каждого из них обозначают арабскими цифрами.

Приведенные выше структурные формулы соединений I—V согласно современной международной номенклатуре имеют следующие названия: I — 2-метилпропан, II — 2-метилбутан, III — 2,2-диметилпропан, IV — 3,3-диметилгексан, V — 2,3,4-триметил-3-этилпентан.

Более сложный углеводород



имеет название — 2,2,4,6-тетраметил-3-этил-5,5-диизопропилпентан.

В дальнейшем в зависимости от сложности строения органических соединений названия будем давать согласно рациональной или современной международной номенклатуре, в отдельных случаях будем приводить тривиальные названия.

Со свойствами и методами получения алканов ознакомимся на примере простейшего представителя предельных углеводородов — метана CH_4 .

Нахождение в природе. Метан CH_4 (природный газ, болотный газ, рудничный газ) широко распространен в природе, образуется при разложении растительных веществ без доступа воздуха. Он встречается в свободном состоянии в качестве природного газа или в растворенном состоянии в нефти в виде попутных нефтяных газов. Эти газы выделяются из нефти при выходе ее на поверхность. Содержание метана в природном газе в крупнейших месторождениях достигает 93—98,8 %.

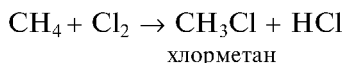
Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, легче воздуха, плохо растворим в воде, горит слабосветящимся пламенем. С воздухом образует взрывчатую смесь, ядовит.

Химические свойства. Метан, как и все представители этого ряда, обладает низкой реакционной способностью. Вот почему предельные углеводороды называют еще *парафинами* (от лат. *parum* — мало, *affinitas* — сродство), т. е. обладающими малой склонностью к реакциям с другими веществами.

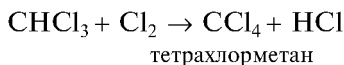
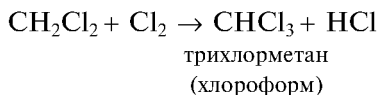
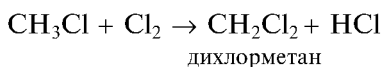
На метан не действуют ни кислоты, ни щелочи. Он не способен к реакциям присоединения.

Метан проявляет следующие химические свойства:

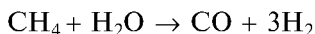
1) метан легко реагирует с галогенами



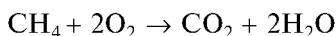
может и дальше идти замещение атомов водорода атомами галогена



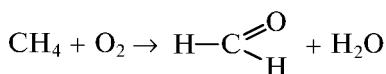
2) под действием водяного пара метан подвергается конверсии



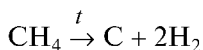
3) в избытке кислорода сгорает до CO_2 и H_2O



при недостатке кислорода образуется смесь CO и H_2O или формальдегид



4) в результате пиролиза (нагревания при высокой температуре без доступа воздуха) метана в промышленности получают сажу:

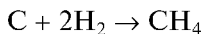


5) при пропускании через метан электрического разряда образуется ацетилен:

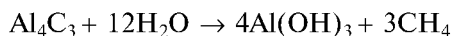


Получение. Метан можно получить:

1) непосредственно из углерода и водорода на никелевом катализаторе при температуре 500°C :



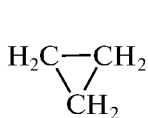
2) гидролизом карбида алюминия:



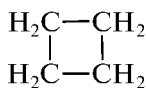
3) сплавлением ацетата натрия с щелочами:



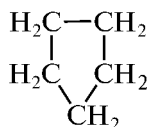
****Циклоалканы.** Это насыщенные алициклические углеводороды, содержащие циклы из 3, 4, 5, 6 и более атомов углерода:



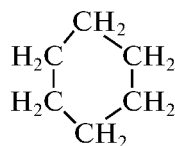
циклопропан



циклобутан



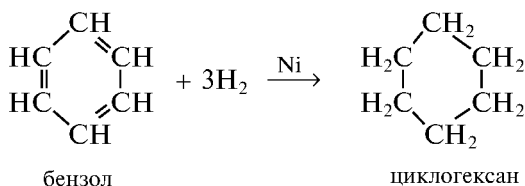
циклопентан



циклогексан

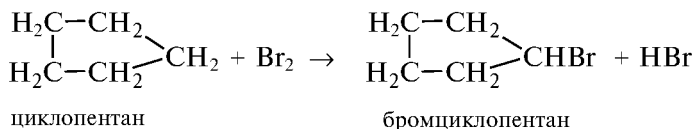
Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} .

Циклопентан и циклогексан выделяют из нефти, однако они могут быть получены синтетическим путем:

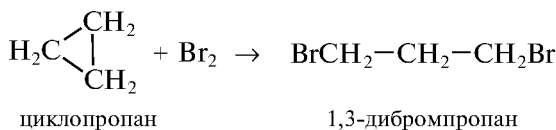


Все циклоалканы мало растворимы в воде; являются горючими веществами. Циклопропан и циклобутан — газы, циклопентан и циклогексан — жидкости, высшие циклоалканы — твердые вещества.

В химическом отношении циклоалканы напоминают алканы; так, они склонны к реакциям замещения, например:



Однако могут осуществляться реакции присоединения при разрыве кольца, например:



И чем меньше кольцо, тем легче оно разрывается. Циклоалканы и их производные широко применяются как растворители полимеров, красителей, масел, жиров и др.

циональное назвать это соединение 2,2,3-триметил-5-пропил-4,6-диэтил-октан.

Задание 4. При сжигании 2,24 л (н.у.) газообразного углеводорода было получено 13,2 г оксида углерода(IV) и 7,2 г воды. Плотность газа по воздуху составляет 1,52. Определите молекулярную формулу газа.

Решение. 1. Молярная масса газа равна:

$$M(\text{воздух}) = 29 \text{ г/моль}; D_{\text{возд}}(\text{газ}) = 1,52;$$

$$M(\text{газ}) = 29 \text{ г/моль} \cdot 1,52 = 44 \text{ г/моль}.$$

2. Масса углерода и водорода в 2,24 л углеводорода составляет:

12 г углерода образуют 44 г CO_2

$$x \text{ г углерода} \quad - \quad 13,2 \text{ г } \text{CO}_2 \quad x = \frac{13,2 \text{ г} \cdot 12 \text{ г}}{44 \text{ г}} = 3,6 \text{ г C};$$

2 г водорода образуют 18 г H_2O

$$y \text{ г водорода} \quad - \quad 7,2 \text{ г } \text{H}_2\text{O} \quad y = \frac{7,2 \cdot 2 \text{ г}}{18 \text{ г}} = 0,8 \text{ г H}.$$

3. Масса углерода и водорода в сожженном газе составляет $3,6 + 0,8 = 4,4 \text{ г}$.

4. Рассчитаем массу 2,24 л углеводорода:

44 г углеводорода занимают объем 22,4 л

$$x \text{ г углеводорода} \quad - \quad 2,24 \text{ л} \quad x = \frac{2,24 \text{ г} \cdot 44 \text{ г}}{2,4 \text{ г}} = 4,4 \text{ г}.$$

5. Значит, газ состоит только из углерода и водорода, следовательно:

$$\text{C} : \text{H} = \frac{3,6}{12} : \frac{0,8}{1} = 0,3 : 0,8 = 1 : 2,66,$$

Тогда простейшая формула — $\text{CH}_{2,66}$ ($M_r = 14,66$). Отношение массы истинного соединения к массе простейшего составляет $44 : 14,66 = 3$. Следовательно, простейшую формулу надо увеличить в 3 раза, отсюда истинная формула газа C_3H_8 .

Вопросы и задания

1. Какие органические соединения относят к классу углеводородов? Какие углеводороды называют предельными?

2. Охарактеризуйте понятия «гомологический ряд», «гомологическая разность».

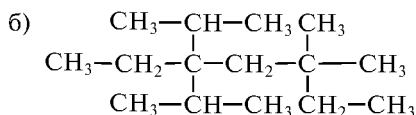
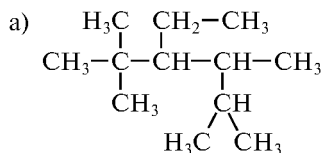
3. Напишите структурные формулы всех пентанов; назовите каждый изомер согласно рациональной и систематической номенклатуре.

4. Напишите структурные формулы и назовите согласно современной международной номенклатуре следующие парафины:

- триметилэтилметан;
- диметилдиэтилметан;
- метилдиэтилизопропилметан;
- диметилдиизопропилметан.

5. Напишите структурные формулы и назовите согласно рациональной номенклатуре следующие алканы: а) 2,3-диметилпентан; б) 3-метил-3-этилпентан; в) 2,3,4-триметил-3-изопропилпентан; г) 2,2,4,4-тетраметилпентан.

6. Назовите согласно международной номенклатуре следующие соединения:



7. Сколько литров метана выделится: а) при гидролизе 72 г Al_4C_3 ; б) из 4,1 г безводного ацетата натрия? (Ответ: а) 33,6 л; б) 1,12 л.)

8. При помощи каких реакций можно осуществить следующий цикл превращений:

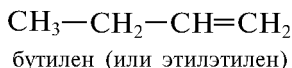
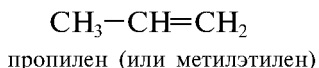


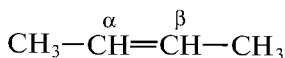
23.3. Непредельные углеводороды

Непредельными называют углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные двойной (этиленовые, алкены), тройной (ацетиленовые, алкины) или двумя двойными (диеновые, алкадиены) связями.

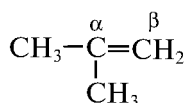
Алкены отвечают общей формуле C_nH_{2n} , алкины и алкадиены — $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Номенклатура. Названия *этиленовых углеводородов* согласно рациональной номенклатуре производят от названий соответствующих предельных углеводородов с заменой суффикса *-ан* на *-илен*. Часто рациональная номенклатура рассматривает олефины как производные этилена, у которого один или несколько атомов водорода замещены на другие углеводородные радикалы. Для определения положения радикалов у разных атомов этиленового скелета вводят греческие буквы α и β ; например:





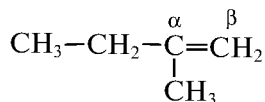
симм-диметилэтилен
(или α,β -диметилэтилен)



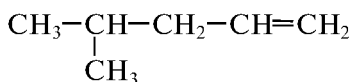
несимм-диметилэтилен
(или α,α -диметилэтилен)



амилен
(или пропилэтилен)

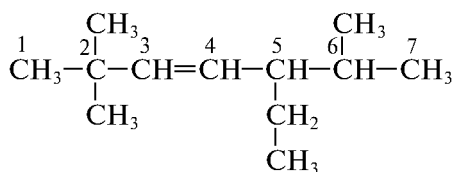
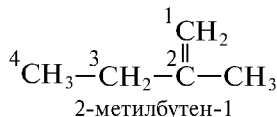
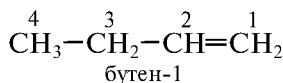


несимм-метилэтилэтилен
(или α,α -метилэтилэтилен)



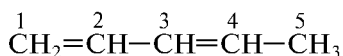
изобутилэтилен

При составлении названий этиленовых углеводородов согласно современной международной номенклатуре суффикс *-ан* в названиях предельных углеводородов меняют на *-ен*. Выбирают цепь, включающую двойную связь (даже если она не является самой длинной), и нумеруют. Нумерацию начинают с того конца, ближе к которому расположена двойная связь. В конце названия ставят цифру, указывающую номер углеродного атома при двойной связи, который должен быть наименьшим, например:

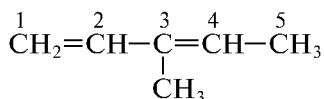


2,2,6-триметил-5-этилгептен-3,
или
2,2-диметил-5-изопропилгептен-3

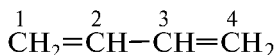
Диеновые углеводороды согласно систематической номенклатуре называют, как алкены, с изменением суффикса *-ен* на *-диен*:



пентадиен-1,3



3-метилпентадиен-1,3



бутадиен-1,3

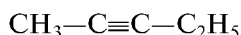
Алкины согласно рациональной номенклатуре рассматривают как производные ацетилена, у которого один или оба атома водорода замещены на радикалы:



метилацетилен

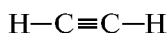


диметилацетилен

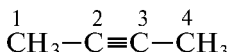


метилэтилацетилен

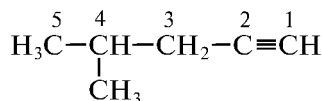
Согласно систематической номенклатуре названия алкинов производят от названий соответствующих алканов, у которых суффикс *-ан* меняют на *-ин*, положение тройной связи указывают в конце:



этин



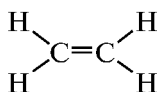
бутин-2



4-метилпентин-1

Непредельные углеводороды с одной двойной связью (этиленовые углеводороды, олефины, алкены)

Строение алкенов. Простейшим представителем этого ряда является *этилен* C_2H_4 :



В образовании двойной связи между атомами углерода участвуют две пары электронов, причем одна связь — σ -связь образована за счет одной sp^2 -гибридной орбитали, а другая — π -связь — за счет взаимодействия по одному негибридизованному p -электрону путем «бокового» перекрывания. Оставшиеся по две от каждого атома углерода sp^2 -гибридные орбитали затрачиваются на связь с атомами водорода, образуя σ -связи.

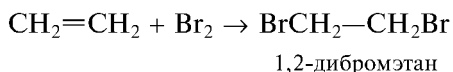
Таким образом, две связи между атомами углерода в молекуле этилена неодинаковы: одна из них — σ -связь, другая — π -связь.

Рассредоточенность электронного облака (его небольшая плотность) делает электроны π -связи более подвижными, а саму π -связь менее прочной, чем σ -связь, что и объясняет ненасыщенный характер органических соединений с двойной связью и сказывается на химических свойствах.

Физические свойства. Этилен — бесцветный газ со слабым запахом, плохо растворяется в воде, но хорошо — в спирте. Горит светящимся пламенем. С воздухом этилен образует взрывчатую смесь.

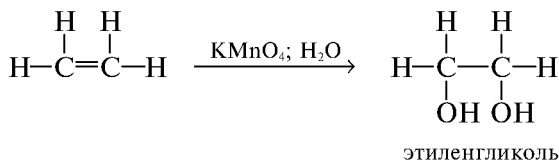
Химические свойства. Непредельные углеводороды значительно более реакционноспособны по сравнению с предельными углеводородами. В отличие от последних они вступают в реакции присоединения за счет разрыва π -связи, так как на это требуются меньшие затраты энергии, чем на разрыв σ -связи.

1. При обычных условиях этилен легко присоединяет хлор и бром:

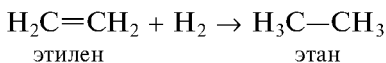


Обесцвечивание бромной воды является характерной реакцией для непредельных углеводородов.

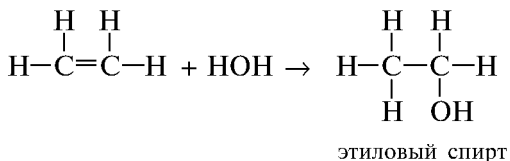
2. Другой реакцией для распознавания непредельных углеводородов служит реакция обесцвечивания перманганата калия в водной среде:



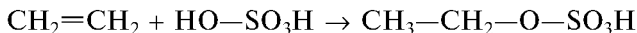
3. В присутствии катализатора (платины, палладия или никеля) этилен способен присоединять водород — *реакция гидрирования*:



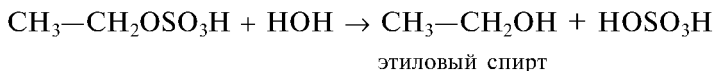
4. Гидратация этилена может происходить в присутствии серной кислоты или фосфатных катализаторов:



Этилен поглощается концентрированной серной кислотой с образованием этилсерной кислоты:

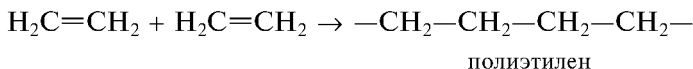


При гидролизе этилсерной кислоты образуется серная кислота и этиловый спирт:



Присоединение галогеноводородов, воды, серной кислоты происходит по *правилу В. В. Марковникова*: атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному (связанному с большим числом атомов водорода) атому углерода молекулы олефина, а оставшийся фрагмент молекулы — к наименее гидрогенизированному.

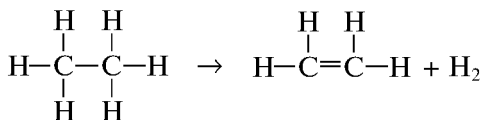
5. При нагревании под большим давлением или в присутствии катализатора этилен способен полимеризоваться, т. е. образовывать длинные цепи между собой за счет разрыва двойной связи:



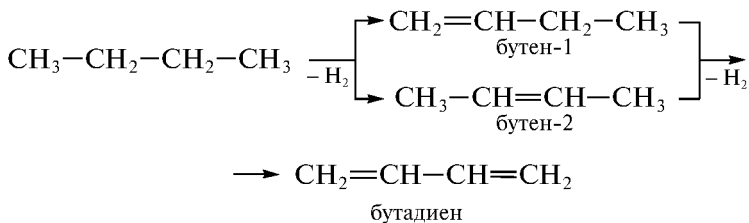
Относительная молекулярная масса полиэтилена изменяется от 20 000 до 1 000 000.

Реакции, в результате которых образуются соединения, имеющие тот же состав, но более высокую относительную молекулярную массу, называют *реакциями полимеризации*. Высокомолекулярные продукты полимеризации называют *полимерами*. Подробно о полимерах будет изложено далее.

Получение. 1. Основой для получения этилена в промышленности являются крекинг-газы и попутные нефтяные газы, содержащие углеводороды C_1-C_4 ; в частности, этилен можно получить дегидрированием этана:



2. Отщепление воды от этилового спирта в присутствии Al_2O_3 при высокой температуре или действии концентрированной серной кислотой при температуре 170°C (при 140°C и другом соотношении компонентов получается диэтиловый эфир) приводит к получению этилена:

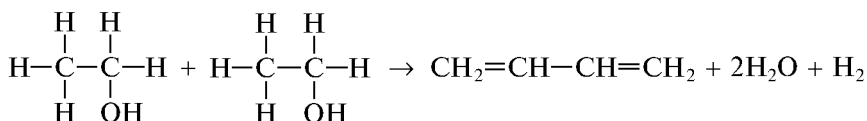


В промышленных условиях дегидрирование проводят на алюмохромовых катализаторах под атмосферным давлением при температуре 560—610 °С.

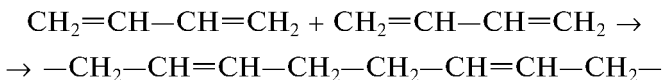
Наряду с указанным выше способом бутадиен может быть получен из этилового спирта. Этот способ был разработан С. В. Лебедевым.

Синтез каучука по способу Лебедева состоит из двух процессов:

1) получение бутадиена из этилового спирта в присутствии катализаторов Al_2O_3 и ZnO



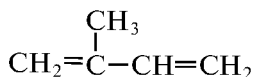
2) полимеризация бутадиена в присутствии металлического натрия:



В настоящее время значительное внимание уделяется получению бутадиена пиролизом нефтяных фракций. При пиролизе бензолов и других жидких нефтяных углеводородов одновременно с этиленом и пропиленом получают углеводороды C_4 (*n*-бутилены, изобутан, бутадиен).

В зависимости от применяемого сырья выход бутадиена достигает 2—6% в расчете на сырье, а во фракции углеводородов ряда C_4 содержание бутадиена составляет 25—50%.

Гомологом бутадиена является 2-метилбутадиен-1,3 (или изопрен):



Изопрен является структурной единицей натурального каучука, поэтому синтезу изопрена всегда уделялось большое внимание.

Применение. Огромное количество бутадиена и его изомеров расходуется на синтез каучука.

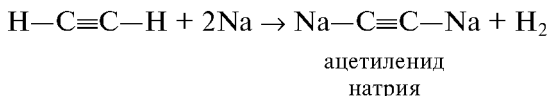
В настоящее время в общем объеме производства мономеров для синтетического каучука изопрен составляет 15—20 %, а в перспективе по масштабам производства он выйдет на первое место среди мономеров для синтетического каучука.

Непредельные углеводороды с тройной связью (алкины)

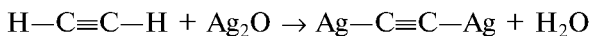
Строение алкинов. Простейшим представителем ряда алкинов является *ацетилен* C_2H_2 : $H-C\equiv C-H$. Из ацетилена путем замещения в его молекуле атомов водорода можно получить другие члены гомологического ряда углеводородов с одной тройной связью, их общая формула C_nH_{2n-2} . В молекуле ацетилена только два электрона образуют гибридные орбитали (*sp*-гибридизация). Эти две *sp*-гибридные орбитали образуют σ -связи между атомами углерода и связи $C-H$. Две оставшиеся негибридизованные *p*-орбитали образуют π -связи между атомами углерода. Связи $C-H$ в ацетилене сильно отличаются от связей $C-H$ в предельных углеводородах.

Физические свойства. Ацетилен — бесцветный газ, в чистом виде без запаха, плохо растворяется в воде и в большинстве органических растворителей, хорошо растворяется в ацетоне. На воздухе горит белым сильнокопящим пламенем; в смеси с кислородом горит ярким пламенем без копоти, температура кислородно-ацетиленового пламени при этом достигает более 3 000 °С.

Химические свойства. 1. Атом водорода, находящийся у тройной связи, обладает кислотными свойствами и способен замещаться на металлы с образованием ацетиленидов:



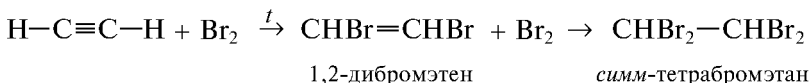
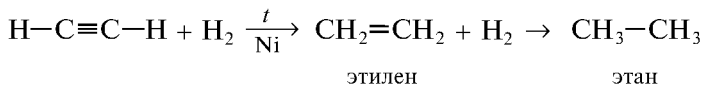
2. При пропускании ацетилена через аммиачный раствор нитрата серебра образуется белый осадок ацетиленида серебра:



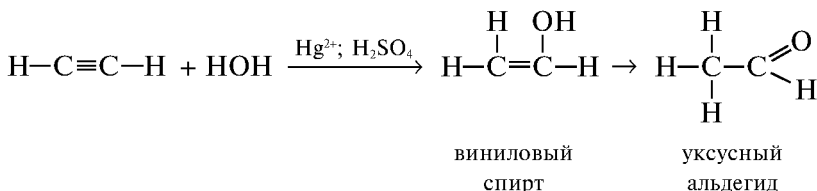
Эта реакция применяется для обнаружения группы $\equiv CH$, так как образование подобных производных невозможно для алканов и алкенов. Это объясняется повышенной электроотрицательностью атома углерода, связанного тройной связью, т.е. пара электронов связи $C-H$ сдвинута в сторону атома углерода.

3. Реакции присоединения с ацетиленовыми углеводородами происходят значительно легче по сравнению с этиленовыми. При-

соединение водорода и галогенов к ацетиленовым углеводородам происходит в две стадии:

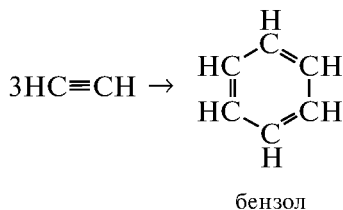


4. Ацетилен способен гидратироваться в присутствии катализатора — солей Hg^{2+} . Эта реакция, открытая в 1881 г. М. Г. Кучеровым, является главной в производстве уксусного альдегида, который является полупродуктом для синтеза уксусной кислоты, этилового спирта и др.:

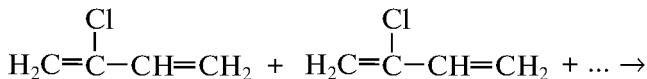
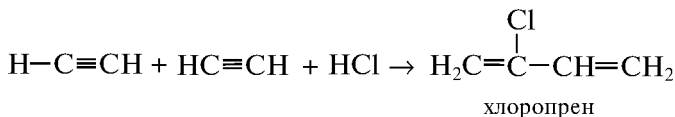


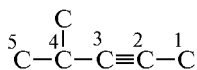
Образовавшийся виниловый спирт изомеризуется в альдегид.

5. При нагревании в присутствии катализатора (порошка железа или никеля) ацетилен способен полимеризоваться с образованием бензола:



Если полимеризацию проводить в присутствии соляной кислоты и ее солей, то образуется хлоропрен, который широко используют для получения синтетического каучука — *хлоропренового*:





Это соединение будет называться 4-метилпентин-2. Сокращенная структурная формула имеет следующий вид:



Вопросы и задания

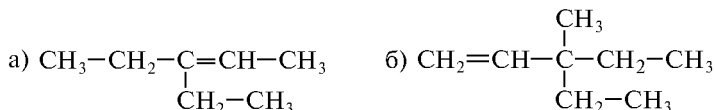
1. Какие углеводороды называют непредельными? Охарактеризуйте природу двойной связи непредельных углеводородов.

2. Напишите структурные формулы следующих олефинов: а) этилэтилен; б) пропилен; в) *симм*-диметилэтилен.

3. Напишите структурные формулы следующих этиленовых углеводородов: а) α,β -метилэтилэтилен; б) α,β -этилизопропилэтилен; в) α,α -метилэтилэтилен.

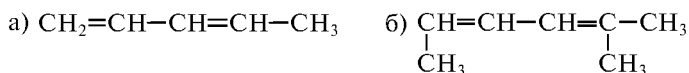
4. Напишите структурные формулы следующих алкенов: а) 2-метилбутен-2; б) 2-метилпропен-1; в) 2,3-диметилгексен-3; г) 2,5,5-триметилгексен-2; д) 2,2,6-триметил-4-этилгептен-3.

5. Назовите согласно современной международной номенклатуре следующие алкены:



6. Напишите структурные формулы следующих диеновых углеводородов: а) 2-метилбутадиен-1,3; б) 2-метилгексадиен-1,5; в) 2,4-диметилпентадиен-2,4; г) 2-метилпентадиен-1,3.

7. Назовите согласно современной международной номенклатуре следующие диеновые углеводороды:

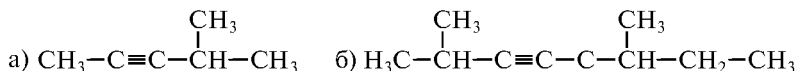


8. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



9. Напишите структурные формулы следующих алкинов: а) бутин-1; б) пентин-2; в) 4,4-диметилпентин-2.

10. Назовите согласно международной номенклатуре следующие углеводороды:



23.4. Ароматические углеводороды. Бензол

Название «ароматические соединения» возникло во второй половине XIX в. К ароматическим относили ряд веществ, обладающих приятным запахом, получаемых из природных смол, эфирных масел.

В настоящее время это название не имеет никакого отношения к запаху, так как получено громадное число производных бензола без запаха, а некоторые с неприятным запахом. Было установлено, что в основе многих этих соединений лежит углеводород бензол C_6H_6 .

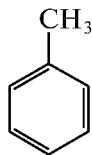
Строение бензола. В молекуле бензола все шесть углерод-углеродных связей имеют одинаковую длину и каждый углеродный атом связан с одним атомом водорода.

Каждый атом углерода образует sp^2 -связь со своим атомом водорода и соседними атомами углерода. Связи между атомами углерода ядра не являются, таким образом, ни одинарными, ни двойными. Поэтому выбрать наиболее удобную графическую формулу бензола сложно.

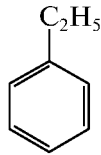
В большинстве случаев изображают правильный шестиугольник с чередующимися одинарными и двойными связями (формула Кекуле), несмотря на то что в молекуле бензола обычных двойных связей нет.

Ароматическими стали называть все соединения, являющиеся производными бензола. Они образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода бензольного кольца.

Номенклатура и изомерия. Названия углеводородов ряда бензола согласно рациональной номенклатуре составляют из названий радикалов боковых цепей с добавлением слова *бензол*; например:



метилбензол



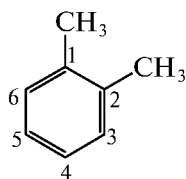
этилбензол

Эти же углеводороды можно рассматривать как производные соответствующего углеводорода жирного ряда, у которого один атом водорода замещен на радикал бензола $-C_6H_5$, называемый *фенилом*. В этом случае приведенные выше углеводороды называются соответственно фенилметан и фенилэтан.

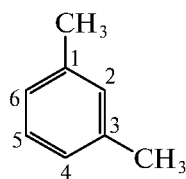
Некоторые гомологи бензола имеют эмпирические (тривиальные) названия. Так, метилбензол $C_6H_5CH_3$ называют толуолом; диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ — ксилолом и т. д.

При наличии в бензольном кольце одного заместителя изомеров быть не может, так как все углеродные атомы в бензоле равноценны.

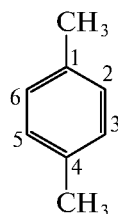
В зависимости от расположения двух и более заместителей относительно друг друга возможна изомерия; назвать эти изомеры согласно рациональной номенклатуре невозможно. Применяют систематическую номенклатуру. Так, диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ (или ксилол) может существовать в виде трех изомеров. Для обозначения положения заместителей в бензольном кольце атомы углерода нумеруют:



1,2-диметилбензол



1,3-диметилбензол



1,4-диметилбензол

Кроме цифровых обозначений заместителей применяют и другие:

1) если заместители находятся у соседних атомов углерода, то такие изомеры называют *орто*-изомерами; следовательно, 1,2-диметилбензол называют *орто*-диметилбензолом, или *о*-диметилбензолом;

2) если заместители находятся у атомов углерода, разделенных одним атомом углерода, то такие изомеры называют *мета*-изомерами; следовательно, 1,3-диметилбензол называют *мета*-диметилбензолом, или *м*-диметилбензолом;

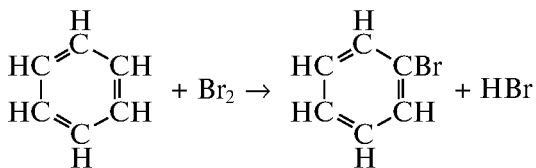
3) если заместители находятся у атомов углерода, разделенных двумя атомами углерода, то такие изомеры называют *пара*-изомерами; следовательно, 1,4-диметилбензол называют *пара*-диметилбензолом, или *п*-диметилбензолом;

Физические свойства. Бензол — бесцветная жидкость с характерным запахом; плохо растворяется в воде, смешивается во всех отношениях со спиртом, эфиром, ацетоном, легко воспламеняется и горит ярким коптящим пламенем.

Химические свойства. Исходя из строения бензола, равноценности всех связей между атомами углерода можно сказать, что бензол является углеводородом с большой склонностью к реакции замещения.

Однако в особых условиях реакции присоединения все же возможны.

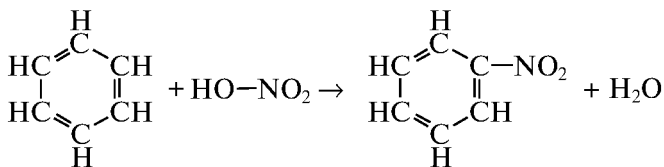
1. Замещение атомов водорода галогенами приводит к получению галогенопроизводных бензола:



монобромбензол

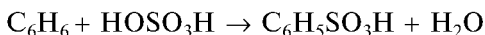
При повышении температуры и в присутствии катализаторов (AlBr_3 , FeBr_3) галогенами могут быть замещены два, три и все атомы водорода.

2. При действии концентрированной азотной кислоты в смеси с серной кислотой атом водорода в молекуле бензола заменяется нитрогруппой NO_2 . Эта реакция называется *реакцией нитрования*, а образующееся соединение — *нитробензолом*:

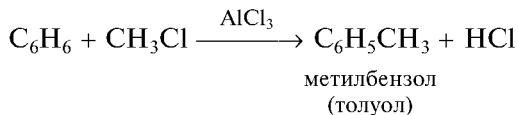


нитробензол

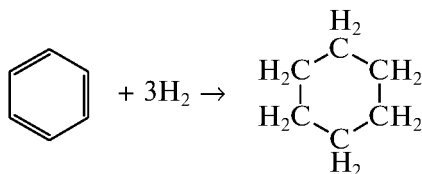
При действии концентрированной серной кислотой атом водорода замещается на сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ и образуется бензолсульфокислота (*реакция сульфирования*):



3. При действии на бензол галогенопроизводных предельных углеводородов в присутствии катализаторов (AlCl_3 , H_2SO_4 , BF_3) атом водорода в бензольном ядре замещается на радикал:

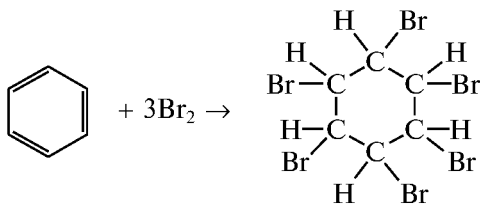
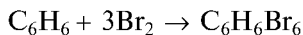


4. При высокой температуре под давлением в присутствии никелевого или платинового катализатора бензол присоединяет 3 моля водорода и превращается в циклогексан:

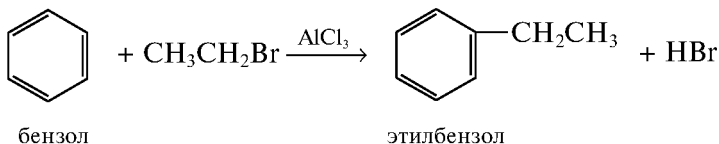


циклогексан

5. Если смесь бензола и брома подвергнуть действию солнечного света в отсутствие кислорода, то бензол присоединяет бром и превращается в гексабромциклогексан

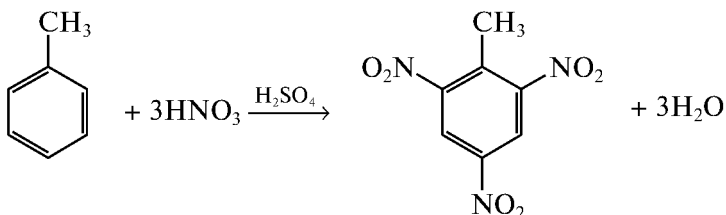
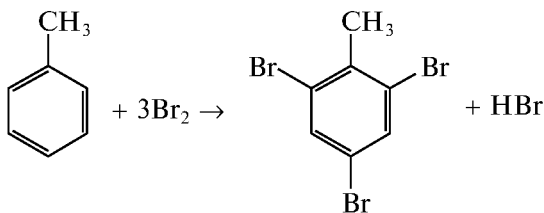


6. Замещение атомов водорода в бензольном ядре радикалами приводит к получению гомологов бензола. Такое замещение проводят по реакции Фриделя — Крафтса (действие на бензол алкилгалогенида при каталитическом участии галогенида металла):

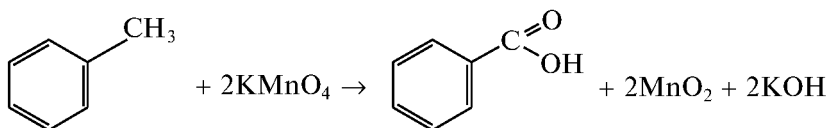


7. Бензол очень стоек к действию окислителей. Только под действием таких энергичных окислителей, как $\text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ в присутствии катализатора V_2O_5 кольцо бензола окисляется в непредельную кислоту — малеиновую.

Ближайшим гомологом бензола является метилбензол (или толуол). Введение группы $-\text{CH}_3$ или другой группы ($\text{R}-$, $\text{HO}-$, $-\text{NH}_2$) в молекулу бензола делает более подвижными атомы водорода в положениях 2, 4, 6, поэтому в реакциях замещения толуол в отличие от бензола образует трехзамещенные производные:



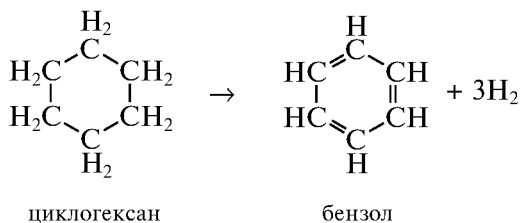
В отличие от бензола толуол и другие гомологи бензола окисляются раствором перманганата калия:



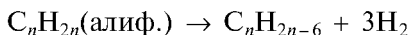
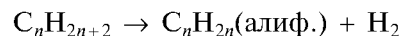
Получение. Ароматические углеводороды получают главным образом при сухой перегонке каменного угля. Каменный уголь нагревают в коксовых печах без доступа воздуха до 1 000—1 200 °С.

В результате образуются твердые (кокс), жидкие и газообразные продукты. Жидкий продукт представляет собой черную вязкую смолу — каменноугольный деготь. При температуре 160—170 °С из каменноугольной смолы отгоняется бензол и его гомологи (толуол, ксилол и др.).

Другим важным сырьем для получения ароматических углеводородов является нефть. Сущность метода получения их из нефти заключается в том, что парафиновая цепь углеродных атомов числом не менее шести замыкается в циклогексановое кольцо, образовавшийся циклопарафин дегидрируют до соответствующего ароматического углеводорода:



или в общем виде:

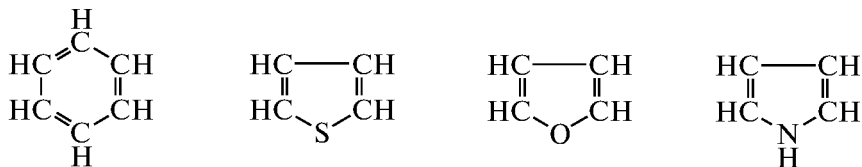


Эта реакция *каталитической ароматизации* (или *каталитического риформинга*) была открыта Н. Д. Зелинским. В настоящее время почти все установки каталитического риформинга работают на платиновом катализаторе, нанесенном на оксид алюминия, при температуре 500 °С под давлением водорода 2—4 МПа, а сам процесс получил название платформинга, или риформинга на алюмоплатиновом катализаторе.

В лаборатории бензол можно получить полимеризацией ацетилена.

Применение. Бензол является важнейшим сырьем в производстве синтетического каучука, пластических масс, лекарственных и красящих веществ.

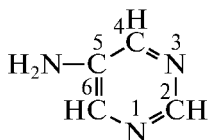
****Гетероциклические соединения.** Эти соединения содержат в молекулах различные циклы, составленные не только из атомов углерода, но и из атомов других элементов (гетероатомов); чаще всего это атомы азота, кислорода и серы:



Давая систематические названия гетероциклам, используют название соответствующего карбоциклического углеводорода и следующие приставки для гетероатомов: N — *аза*, S — *тиа*, O — *окса*. Если в составе гетероциклического соединения несколько гетероатомов, их указывают в следующем порядке: *окса-*, *тиа-*, *аза-*; цифрой обозначают положение двойной связи.

Так, пиридин имеет систематическое название азабензол, тиофен — тиациклопентадиен-2,4, фуран — оксациклопентадиен-2,4, пиррол — азациклопентадиен-2,4.

Нумерацию цикла начинают с гетероатома и ведут таким образом, чтобы положения заместителей (или других гетероатомов) имели наименьшие возможные номера; например:



5-амино-1,3-дiazациклогексадиен (5-аминопиридин)

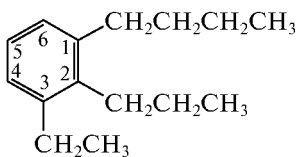
Существует много пяти- и шестичленных гетероциклических соединений, содержащих в кольце два и большее число гетероатомов.

Большое число гетероциклических соединений встречается в природе, а также синтезируется промышленностью красителей и синтетических лекарственных препаратов.

Азотсодержащие циклические системы входят в состав аминокислот, пептидов, белков, а также нуклеиновых кислот.

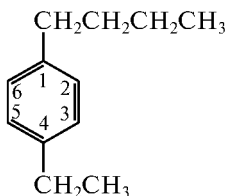
Примеры выполнения заданий

Задание 1. Назовите производное бензола согласно систематической номенклатуре:



Решение. Нумеруем положение заместителей в бензольном кольце. Названия групп ставим в алфавитном порядке. Это будет 1-бутил-2-пропил-3-этилбензол.

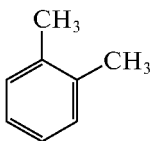
Задание 2. Какое систематическое название имеет следующий ароматический углеводород:



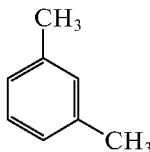
Решение. Так как ароматический углеводород имеет два заместителя, обозначим их положение цифрами начиная с того углеродного атома, к которому относится заместитель, первый в алфавитном порядке. Это будет 1-бутил-4-этилбензол.

Задание 3. Какое строение может иметь ароматический углеводород молекулярной формулы C_8H_{10} ? Назовите возможные изомеры согласно принятой для них номенклатуре.

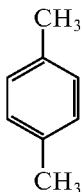
Решение. Для ароматического соединения C_8H_{10} возможны четыре изомера:



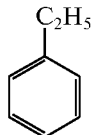
1,2-диметилбензол
(орто-диметилбензол)



1,3-диметилбензол
(мета-диметилбензол)



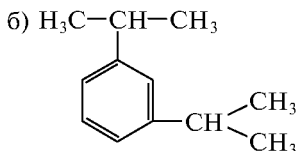
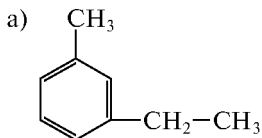
1,4-диметилбензол
(пара-диметилбензол)



этилбензол

Вопросы и задания

1. Какие углеводороды относят к ароматическим соединениям?
2. Какие противоречия существуют между структурной формулой Кекуле и свойствами бензола?
3. Объясните строение бензола с точки зрения электронной теории.
4. Назовите следующие соединения:



5. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-метил-3-этилбензол; б) 1,3,5-триметилбензол; в) 1-метил-4-изобутилбензол; г) 1,4-диизопропилбензол.

6. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *орто*-метилэтилбензол; б) *пара*-диэтилбензол; в) *мета*-метилизопропилбензол.

7. В чем сходство бензола предельных и непредельных углеводородов? В чем различие?

8. Как исходя из метана получить бензол? Сколько литров метана необходимо затратить на получение 7,8 г бензола? (*Ответ*: 13,4 л.)

9. Сколько миллилитров 90%-го раствора азотной кислоты (плотность 1,483 г/см³) потребуется для нитрования бензола, чтобы получить 24,6 г нитробензола? (*Ответ*: 9,44 мл.)

10. Сколько граммов бензолсульфонокислоты получится при действии 200 мл 94%-го раствора серной кислоты (плотность 1,83 г/см³) на бензол? (*Ответ*: 554,6 г.)

23.5. Природные источники углеводородов

Нефть

Нефть — это жидкий горючий маслообразный минерал, имеющий окраску от светло-желтой до темно-коричневой и почти черной. Нефть легче воды и растворяется в ней крайне мало.

Нефть в основном состоит из углерода (83—87 %) и водорода (12—14 %), входящих в состав сложной смеси углеводородов. Кроме углеводородной в нефти имеется небольшая неуглеводородная часть и механические примеси.

Углеводородная часть нефти состоит из парафиновых (алканов), нафтеновых (циклоалканов) и ароматических углеводородов.

Газообразные парафиновые углеводороды (от CH_4 до C_4H_{10} включительно) присутствуют в нефти в растворенном состоянии и при выходе нефти на поверхность выделяются из нее в виде

попутных газов. Жидкие парафиновые углеводороды (от C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ включительно) составляют основную массу жидкой части нефти. Твердые парафиновые углеводороды (от $C_{16}H_{34}$ и выше) растворены в нефти и могут быть из нее выделены.

Нафтеновые углеводороды представлены в нефти главным образом производными циклопентана и циклогексана.

Ароматические углеводороды представлены в небольшом количестве в виде бензола и его гомологов (с 1—4 заместителями в ядре). Встречаются только отдельные виды нефти с незначительным содержанием непредельных углеводородов.

Наряду с углеродом и водородом в нефти присутствуют сера, кислород и азот в сумме 2—3%. В очень малых количествах в нефти найдены различные металлы.

Механические примеси представлены в виде песка, глины.

Нефть имеет огромное народнохозяйственное значение. Нефть — это основной источник горючего и сырья для химической промышленности.

Методы переработки нефти можно разделить на две группы: физические и химические.

Физические методы переработки нефти основаны на использовании различий в физических свойствах веществ, входящих в состав нефти. Так, если нагреть нефть, то по мере повышения температуры из нее будут испаряться различные продукты. Разделение сложных смесей на более простые компоненты называют *фракционированием*. В основу заводской переработки нефти положены такие методы фракционирования, как перегонка и ректификация. Химические реакции при физических методах переработки нефти не протекают.

Химические методы переработки нефти основаны на том, что под влиянием температуры, давления, катализаторов углеводороды нефти претерпевают химические превращения с образованием новых соединений.

Однако несмотря на различия методы имеют сходство, которое заключается в том, что эти процессы складываются из двух основных операций — нагревания перерабатываемого сырья и разделения получающихся продуктов.

Перегонка нефти

В процессе *перегонки нефти* при постепенно повышающейся температуре компоненты (фракции) нефти отгоняются в порядке возрастания их температур кипения: бензиновая фракция от C_5 до C_{10} перегоняется при температуре до $180^\circ C$, керосиновая — $120—315^\circ C$, керосиногазойлевая ($C_9—C_{15}$) — $180—350^\circ C$.

Газойль-фракция, перегоняющаяся при температуре $200—350^\circ C$, используется как дизельное топливо. Из этих фракций

вырабатывают так называемые светлые нефтепродукты: авиационные и автомобильные бензины, бензины-растворители, керосины, различные сорта дизельного топлива. Выход бензина при перегонке нефти составляет от 5 до 20 %.

Важнейшим характерным свойством бензинов является *детонация* — распространение пламени горящего бензина с большой (1 500—2 500 м/с) скоростью (при нормальном горении скорость распространения пламени равна 10—15 м/с).

Склонность бензинов к детонации характеризуют *октановым числом*. Октановое число бензина определяют, сравнивая его детонационную способность при сжатии в цилиндре двигателя внутреннего сгорания с детонационной способностью стандартной смеси, состоящей из изооктана (2,2,4-триметилпентана) и нормального *n*-гептана в этих же условиях. Изооктан мало склонен к детонации, октановое число его принято за нуль.

Октановое число будет равно содержанию изооктана в стандартной смеси, которая детонирует при той же степени сжатия, что и испытуемый бензин. Если, например, детонационная стойкость бензина оказалась такой же, как смеси, содержащей 72 % изооктана и 28 % *n*-гептана, то его октановое число будет равно 72.

Для повышения октанового числа моторного топлива применяют смесь бензина с высокооктановыми компонентами — изооктаном, изопентаном, этилбензолом и др. Одним из путей повышения детонационной стойкости бензинов также является применение антидетонаторов.

После отбора светлых нефтепродуктов остается мазут, из которого в процессе переработки при температуре выше 300 °С получают смазочные и специальные масла. Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называют гудроном, из которого получают битум и высоковязкие смазочные масла.

Возрастающий спрос на бензин заставил искать новые технологические процессы перегонки нефти. Одним из таких процессов является *крекинг нефти*.

По сравнению с перегонкой при крекинг-процессе выход бензина составляет 40—50 % и даже 70 % массы сырья; кроме того, при крекинге наряду с бензином получают газообразные углеводороды, широко используемые химической промышленностью, и жидкие ароматические углеводороды (бензол, ксилол и др.).

Сырьем для крекинга служит не только нефть, но и фракции, получаемые при перегонке нефти. В результате крекинга углеводородов с высокой относительной молекулярной массой образуются углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой, которые входят в состав получаемых бензинов. Существует несколько видов крекинга нефти и нефтепродуктов.

Термический крекинг ведут при температуре 450—550 °С и давлении 2—7 МПа. В качестве сырья используют керосин, газойли,

мазут и гудрон. Выход бензина составляет 30—35 %, газов 10—15 % массы сырья; октановое число получаемых бензинов составляет 60—70.

В настоящее время процесс термического крекинга имеет ограниченное применение и новые установки термического крекинга не строят.

Одним из основных методов производства автомобильных бензинов является каталитический крекинг.

Каталитический крекинг ведут при несколько меньшей температуре (480—490 °С) и при более низком давлении (1,5 атм). В качестве катализаторов применяют алюмосиликаты (в среднем 10—25 % Al_2O_3 , 80—75 % SiO_2). Основными видами сырья являются газойли прямой перегонки нефти. Тяжелые остатки — мазут и гудрон переработке на установках каталитического крекинга не подвергают, так как очень быстро теряется активность катализатора. Дезактивация катализатора объясняется тем, что в процессе крекинга на его поверхности откладывается кокс — твердый углеродистый остаток. Выход бензина достигает 70 %, газа — 12—15 % массы сырья, октановое число составляет от 87 до 91.

Крекинг-бензины по составу отличаются от бензинов прямойгонки. В них содержится значительное (до 5 %) количество непредельных и ароматических углеводородов. Такой бензин стоек при хранении, так как происходит окисление непредельных углеводородов. Чтобы препятствовать окислению, в бензин добавляют антиокислители. Бензин каталитического крекинга в отличие от бензинов термического крекинга содержит меньше непредельных (9—10 %) и ароматических (20—30 %) углеводородов.

Разновидностью крекинга является риформинг. Он отличается от обычного крекинга используемым сырьем. При *риформинге* в качестве сырья используют низкооктановые бензины, из которых получают высокооктановые бензины или сырье для химической промышленности.

Наибольшее значение имеют процессы каталитического риформинга, например *платформинг*, где катализатором является платина. Если платформинг проводят при температуре 480—510 °С и давлении от 1,5 до 3 МПа, то получают бензол, толуол, ксилол. Если увеличить давление до 5 МПа, то получают высокооктановые (с октановым числом около 95) бензины.

При каталитическом риформинге получают до 15 % газов, используемых для синтеза аммиака, метилового спирта.

Газы

В зависимости от происхождения газы делятся на природные, попутные и искусственные (газы нефтепереработки).

Природные газы добывают из самостоятельных месторождений. В природных газах содержатся метан, этан, пропан, бутан, а также некоторое количество растворенных углеводородов C_5 — C_7 , жидких при обычных условиях. Смесь этих углеводородов, известную под названием газового (или природного) бензина, выделяют из природного газа сжижением.

Из остаточного газа выделяют метан, а также небольшое количество этана и пропана, которые идут на химическую переработку. Много остаточного газа используется в качестве топлива в промышленности и в быту.

Попутные газы — газы, растворенные в нефти и вместе с ней выходящие на поверхность.

В состав попутных газов входят предельные углеводороды от метана до гексана включительно.

Газы нефтепереработки образуются при глубоком превращении углеводородов нефти каталитическими и термическими методами. Наряду с предельными углеводородами в этих газах содержится значительное количество непредельных углеводородов и водорода, а в газах каталитического риформинга их не образуется.

Таким образом, на состав образующихся газов оказывает влияние метод переработки.

Разделение на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции проводят на специальных установках, предназначенных для разделения предельных и непредельных углеводородов.

Вещества, содержащиеся в этих газах, являются сырьем для производства синтетического каучука, спиртов, растворителей, моющих средств, а также используются в качестве топлива.

Таким образом, газы являются не только дешевым и удобным топливом, но и ценнейшим сырьем для химической промышленности.

Вопросы и задания

1. Каково происхождение нефти?
2. Охарактеризуйте каталитический и термический крекинг.
3. Какая из главных фракций нефти не поддается перегонке?
4. Какие углеводороды входят в состав нефти, какие — в состав газов?
5. В чем отличие фракционной перегонки нефти от крекинга?
6. Какой объем водорода образуется в результате конверсии метана объемом 5 м^3 водяным паром? (*Ответ:* 10 м^3 .)
7. Определите молекулярную формулу углеводорода, в котором массовая доля углерода составляет 0,8. Относительная плотность углеводорода по водороду равна 15.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив главу, следует:

знать определение, состав, строение, номенклатуру, способы получения, применение спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, сложных эфиров, углеводов;

уметь составлять структурные формулы; пользоваться систематической и рациональной номенклатурой; составлять уравнения реакций, характеризующих свойства и способы получения кислородсодержащих органических соединений; решать расчетные задачи.

24.1. Спирты. Фенолы

Производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксогруппу, называют *спиртами*.

В зависимости от числа гидроксогрупп спирты делят: а) на *одноатомные*, содержащие одну гидроксогруппу; б) *многоатомные*, содержащие две, три и более гидроксогрупп.

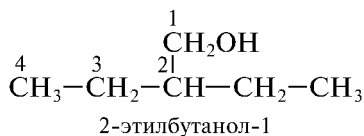
Одноатомные спирты предельного ряда образуют гомологический ряд, в котором все члены ряда отличаются друг от друга на группу CH_2 . Общая формула одноатомных спиртов предельного ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$.

Номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре названия спиртов предельного ряда производят от названий соответствующих радикалов с добавлением слова *спирт*:

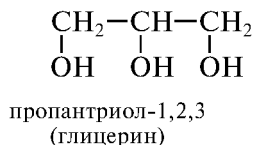
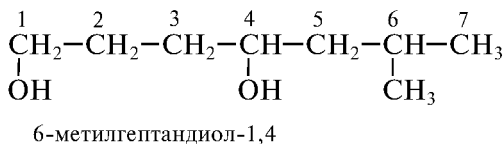
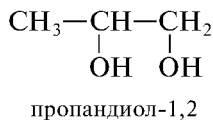
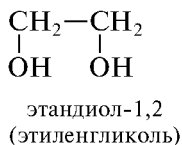
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$\text{CH}_3\text{—CH(OH)—CH}_3$
метилый спирт	этиловый спирт	изопропиловый спирт

Согласно систематической номенклатуре названия спиртов производят от названий углеводородов с добавлением суффикса *-ол* и цифры, обозначающей номер углеродного атома, при котором стоит гидроксогруппа, определяющая начало нумерации:

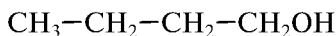




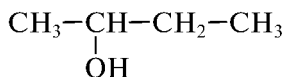
Спирты с двумя и тремя гидроксогруппами согласно систематической номенклатуре называют, добавляя к названию углеводорода суффиксы *-диол*, *-триол* соответственно:



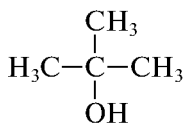
В зависимости от положения гидроксогруппы одноатомные спирты делят на первичные, вторичные и третичные:



первичный (бутанол-1)

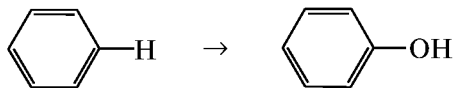


вторичный (бутанол-2)

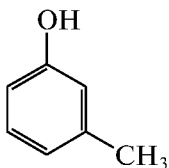


третичный (2-метилпропанол-2)

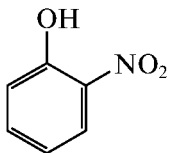
Простейшее ароматическое гидроксоединение имеет тривиальное название *фенол* $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ — это такое производное, которое можно рассматривать как продукт замещения гидроксогруппой атома водорода в ядре ароматического углеводорода:



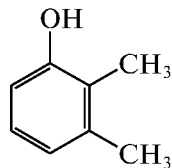
Производные называют как замещенные фенолы; например:



3-метилфенол



2-нитрофенол



2,3-диметилфенол

Физические свойства. В случае спиртов физические свойства имеют ряд резких различий, особенно для низших членов ряда. Это связано с высокой полярностью гидроксильной группы, которая в свою очередь влияет на полярный характер молекулы. В результате происходит притяжение между молекулами спирта в жидком и твердом состояниях. Образуются ассоциаты молекул спирта за счет взаимодействия положительно заряженного атома водорода одной гидроксильной группы с несущим отрицательный заряд атомом кислорода другой гидроксильной группы. Такой тип ассоциации носит название *водородной связи* (см. гл. 3). Ассоциация молекул за счет водородных связей увеличивает относительную молекулярную массу, уменьшает летучесть и требует более высокой температуры кипения. Поэтому спирты с низкой молекулярной массой хорошо растворимы в воде. Так, метанол и этанол смешиваются с водой во всех соотношениях.

Метиловый спирт (метанол) — бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом этилового спирта; ядовит (прием внутрь 5—10 мл вызывает тяжелейшее отравление, прием 30 мл приводит к смерти); температура кипения 64,5 °С.

Этиловый спирт (этанол) — бесцветная подвижная жидкость с «винным запахом»; температура кипения 78,3 °С. Очень близкие значения температуры кипения метанола и этанола часто приводят к «отравлению» этанола метанолом при техническом производстве спиртов, например, из древесины.

Производство вина в домашних условиях (без строгого соблюдения специальной технологии и температуры отгонки этанола) может привести к отравлению сивушными маслами (спирты C₃—C₅), даже если используется качественное продовольственное сырье.

Этиленгликоль (этанediол-1,2) — двухатомный спирт; представляет собой бесцветную сладкого вкуса густую жидкость с температурой кипения 197 °С; с водой, спиртом, ацетоном смешивается в любых соотношениях; ядовит.

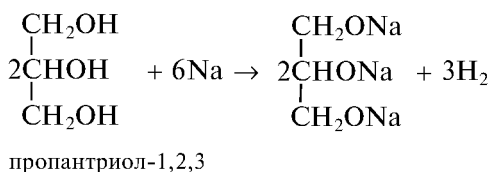
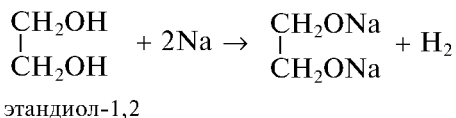
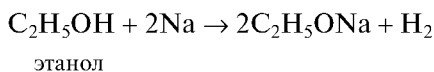
Глицерин (пропантриол-1,2,3) — представитель трехатомных спиртов. Это бесцветная прозрачная жидкость со сладким вкусом; с водой смешивается в любых соотношениях.

Фенол — твердое кристаллическое вещество с характерным неприятным запахом. Хорошо растворяется в спирте, эфире и бен-

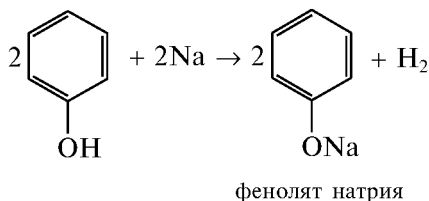
золе, хуже — в воде (в 100 г воды при температуре 20 °С растворяется 9,3 г фенола).

Химические свойства. В случае спиртов химические свойства обусловлены в основном разрывом связи кислород—водород, а связь углерод—кислород остается незатронутой. Спирты амфотерны и обычно не являются ни сильными кислотами, ни сильными основаниями.

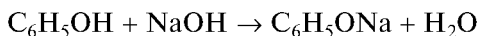
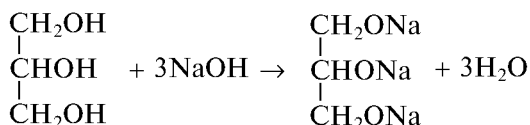
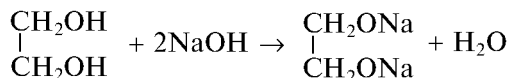
1. Спирты легко взаимодействуют с металлическим натрием:



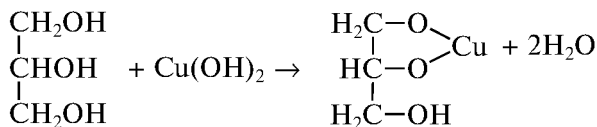
Для фенола характерна бóльшая кислотность гидроксогруппы, чем в спиртах, поэтому и взаимодействие с щелочными металлами идет энергичнее:



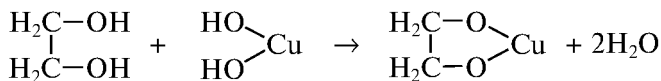
2. Многоатомные спирты и фенол легко взаимодействуют с щелочами:



Многоатомные спирты взаимодействуют не только с щелочами, но и с нерастворимыми гидроксидами:

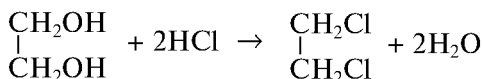
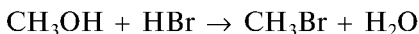


глицерат меди
(синий раствор)

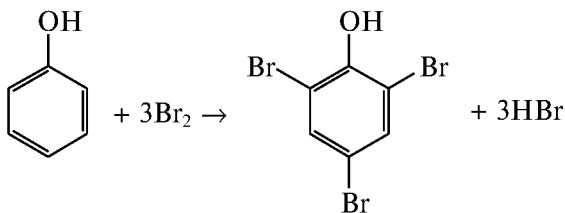


гликолят меди

3. Спирты взаимодействуют с галогеноводородами:



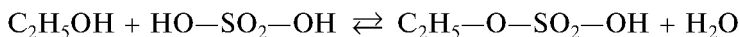
4. При реакции фенолов и их производных разрыв связи ароматический углерод — кислород происходит с большим трудом, тогда как реакция с бромом в водном растворе проходит быстро и приводит к замещению в *орто*- и *пара*-положении относительно гидроксигруппы:



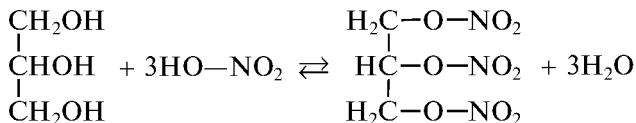
2,4,6-трибромфенол

Эта реакция является качественной на фенол.

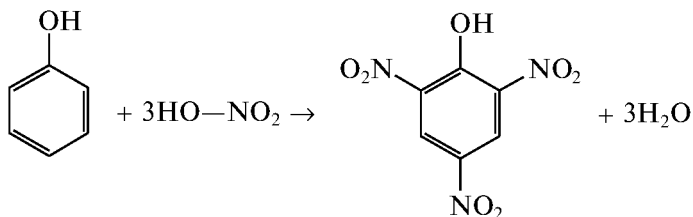
5. Спирты и фенолы реагируют с кислотами, образуя сложные эфиры:



кислый этилсерный эфир

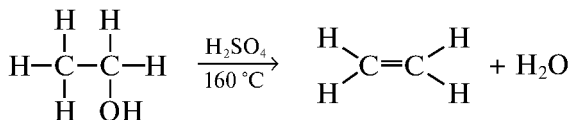


тринитрат глицерина

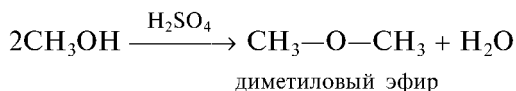


2,4,6-тринитрофенол

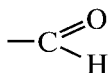
Если этиловый спирт смешать с концентрированной серной кислотой и нагреть при температуре 160 °С, то образуется этилен:



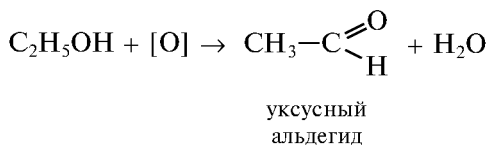
В избытке спирта при низкой температуре образуется простой эфир:



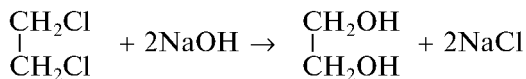
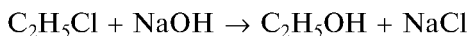
6. При окислении этилового спирта перманганатом калия в кислой среде образуется альдегид — вещество, содержащее альдегидную группу:



Реакция протекает по схеме

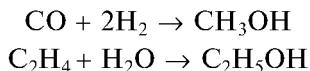


Получение. Общим способом получения спиртов является обработка галогенопроизводных углеводородов водным раствором щелочи:

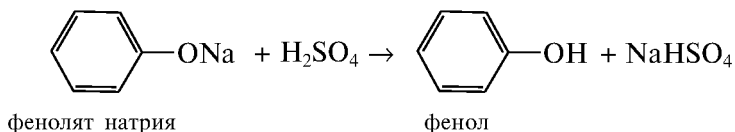


Кроме того, спирты получают гидратацией непредельных углеводородов или их окислением.

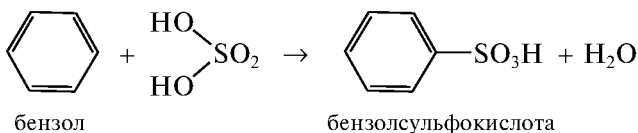
Синтетические спирты получают разными способами:



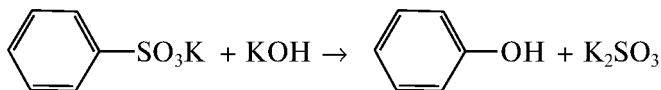
Фенол получают из каменноугольного и древесного дегтя. Фракции дегтя обрабатывают щелочами. Полученный щелочной раствор фенолята обрабатывают серной кислотой, которая разлагает феноляты, в результате чего выделяется фенол:



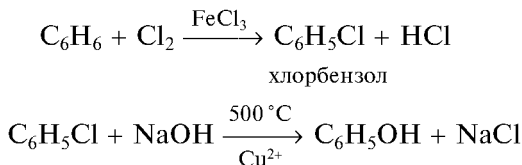
В больших количествах фенол получают синтетическим путем из бензола. На бензол действуют концентрированной серной кислотой. Образуется бензолсульфоокислота:



которую переводят в калиевую соль и затем сплавляют с гидроксидом калия; образуются фенол и сульфат калия:



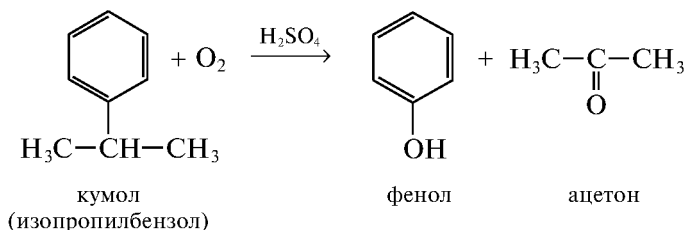
Важным промышленным способом получения фенола является хлорирование бензола с последующим гидролизом хлорбензола концентрированным (40%-м) раствором щелочи:



Все большее значение приобретает так называемый кумольный метод, по которому одновременно получают фенол и ацетон.

Кумол (изопропилбензол) окисляют кислородом воздуха, образовавшийся промежуточный продукт (гидроперекись кумо-

ла) при действии серной кислоты превращается в фенол и ацетон:



Применение. Спирты и фенол имеют широкое применение. Синтетический этиловый спирт применяют в различных отраслях промышленности: для получения синтетического каучука, уксусной кислоты, искусственного шелка, пороха, лекарственных соединений, душистых веществ, в качестве растворителя, для изготовления лаков, красок, ликероводочных изделий.

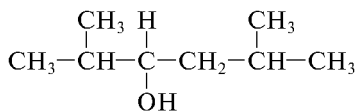
Метиловый спирт применяют главным образом при получении формальдегида, различных эфиров для производства синтетических волокон. Важным свойством этиленгликоля является его способность сильно понижать температуру замерзания воды, что широко используют для приготовления антифризов. Этиленгликоль применяют также в производстве чернил, паст для шариковых ручек и в качестве растворителя красок.

Наибольшее количество глицерина идет на приготовление тринитрата глицерина, который в свою очередь широко используют для производства динамита. Раствор 1%-й тринитрата глицерина применяют в качестве сердечного лекарственного средства. Глицерин используют в пищевой промышленности для подслащивания ликеров, вин. Водные растворы глицерина широко применяют в парфюмерии и медицине, в полиграфии для приготовления невысыхающих красок, а также в текстильной и кожевенной промышленности.

Фенол является исходным сырьем для производства лекарственных веществ, гербицидов. Из фенола получают капролактамы — один из важнейших продуктов для производства синтетических волокон.

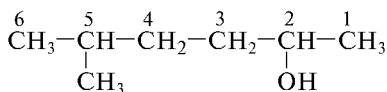
Примеры выполнения заданий

Задание 1. Назовите согласно систематической номенклатуре вторичный спирт:



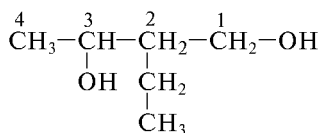
Решение. Выбираем самую длинную неразветвленную цепь углеродных атомов, в состав которой входит атом углерода, связанный с гидроксигруппой, и называем заместители в порядке их усложнения. Это будет 2,5-диметилгексанол-3.

Задание 2. Назовите одноатомный спирт согласно систематической номенклатуре:



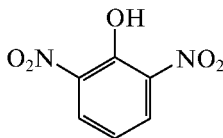
Решение. Функциональная группа имеет преимущество перед другими заместителями при выборе нумерации. Спирт будет иметь название: 5-метилгексанол-2.

Задание 3. Назовите двухатомный спирт согласно систематической номенклатуре:



Решение. Нумерацию углеродных атомов начинаем с того конца, к которому ближе расположена функциональная группа. Двухатомный спирт будет иметь название 2-этилбутандиол-1,3.

Задание 4. Назовите данное производное фенола:



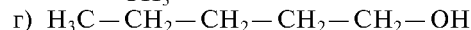
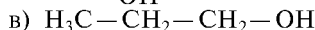
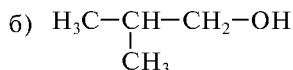
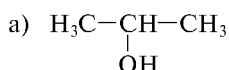
Решение. Положение заместителей в бензольном кольце указываем цифрами (локантами), присваивая цифру 1 гидроксигруппе внутри ароматического углеводорода. Это будет 2,6-динитрофенол.

Вопросы и задания

1. Какие углеводороды относятся к классу спиртов? На какие группы делятся спирты?

2. Напишите структурные формулы изомеров бутилового спирта и назовите их согласно международной номенклатуре.

3. Назовите согласно рациональной номенклатуре следующие спирты:



4. Напишите структурные формулы следующих одноатомных спиртов:

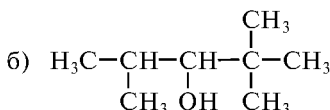
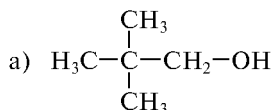
а) 2-метилпропанол-2;

в) 2,4,4-триметилпентанол-2;

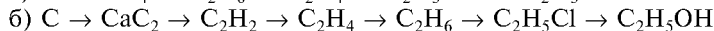
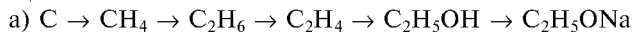
б) 2,3-диметилпентанол-3;

г) 2,3-диметилбутанол-2.

5. Назовите согласно современной международной номенклатуре следующие спирты:

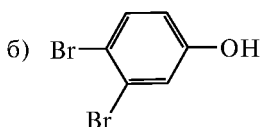
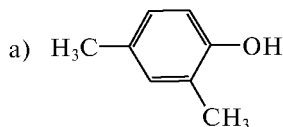


6. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:

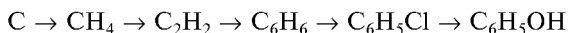


7. Сколько миллилитров 40%-й азотной кислоты (плотность 1,2 г/см³) потребуется для получения 11,35 г тринитрата глицерина? (Ответ: 8 мл.)

8. Назовите следующие соединения:



9. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



10. Напишите реакции и укажите условия получения фенола: а) из каменноугольного дегтя; б) хлорбензола.

24.2. Альдегиды и кетоны

Альдегидами называют органические вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$, соединенную с углеводородным радикалом.

Если карбонильная группа связана с двумя радикалами, то вещество называют *кетон*ом: $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{R}_1 \end{array}$.

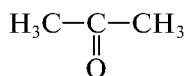
Номенклатура. Названия альдегидов согласно рациональной номенклатуре происходят от названий предельных кислот, в которые они превращаются при окислении.

Согласно международной номенклатуре названия альдегидов производят от названий соответствующих углеводородных радикалов, включающих карбонильную группу, прибавляя суффикс *-аль*. В табл. 24.1 даны примеры названий альдегидов.

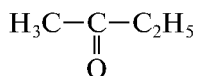
Таблица 24.1. Названия альдегидов

Формула	Название	
	рациональное (тривиальное)	международное
$\text{H}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Муравьиный (формальдегид)	Метаналь
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Уксусный (ацетальдегид)	Этаналь
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Пропионовый	Пропаналь
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	Масляный	Бутаналь

Кетоны называют по радикалам, входящим в молекулу, прибавляя слово *кетон*. Так, простейший представитель



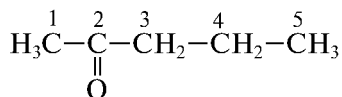
называют диметилкетон, а соединение состава



имеет название метилэтилкетон.

Согласно международной номенклатуре наименования кетонов производят от названий соответствующих углеводов, прибавляя к этому названию суффикс *-он*. Так, диметилкетон будет называться пропаном, метилэтилкетон — бутаном и т. д.

Для обозначения положения карбонильной группы нумеруют атомы углерода, начиная с того конца, ближе к которому находится карбонильная группа, и, называя кетон, соответствующей цифрой обозначают место карбонила, например:



пентанон-2 (метилпропилкетон)

Строение альдегидов и кетонов. Электронное строение двойной связи карбонильной группы C=O альдегидов и кетонов характеризуется наличием одной σ -связи и одной π -связи. Если в этиленовых углеводородах электронное облако π -связи распределено между атомами углерода, то в случае двойной связи C=O оно смещено от атома углерода к атому кислорода, вследствие чего последний приобретает некоторый отрицательный заряд. Наличие сильнополяризованной двойной связи является причиной высокой реакционной способности альдегидов и кетонов.

Физические свойства. По физическим свойствам альдегиды и кетоны являются полярными соединениями, характеризующимися низкими температурами кипения и плавления.

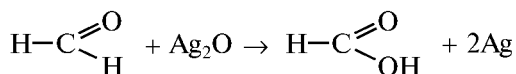
Метаналь (формальдегид, муравьиный альдегид) — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворяется в воде; 40%-й раствор метанала называют *формалином*; температура кипения 19 °С; смешивается с водой, спиртом во всех соотношениях; токсичен.

Этаналь (ацетальдегид) — бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом; температура кипения 20,8 °С; смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех соотношениях.

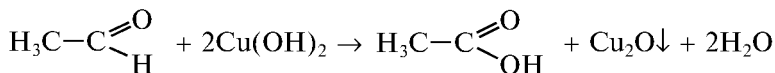
Простейший кетон — *пропанон* (ацетон, диметилкетон) — бесцветная жидкость с характерным запахом; температура кипения 56,2 °С; смешивается с водой, спиртом, эфиром во всех соотношениях.

Химические свойства. Альдегиды и кетоны вступают в большое число реакций, которые можно объединить в следующие группы: реакции окисления, присоединения, замещения, конденсации.

1. При *окислении* альдегидов образуются кислоты с тем же числом углеродных атомов, что и в молекуле альдегида (реакция «серебряного зеркала»):

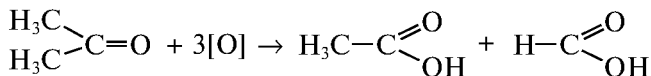


При нагревании смеси альдегида с гидроксидом меди(II) образуется осадок красного цвета Cu_2O :

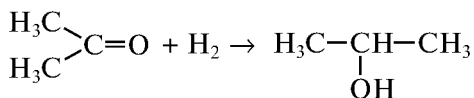
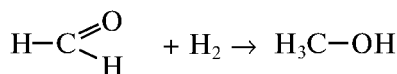


Эти две реакции служат для обнаружения альдегидов.

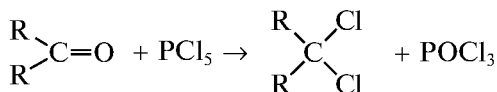
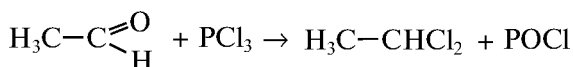
Окисление кетонов происходит в присутствии сильных окислителей с разрывом связи C—C:



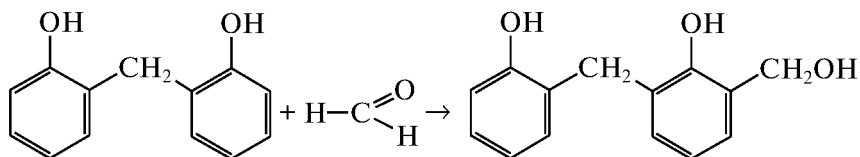
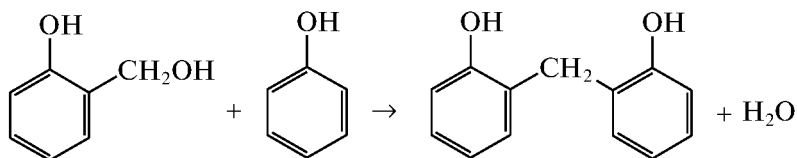
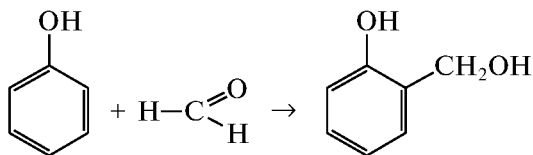
2. Реакции присоединения сопровождаются разрывом связи C=O, альдегиды при этом превращаются в первичные спирты, кетоны — во вторичные:



3. Для альдегидов и кетонов характерны реакции замещения карбонильной группы на галогены:

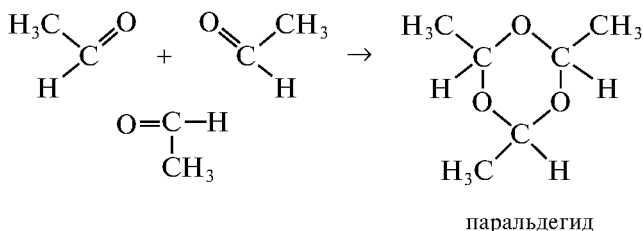
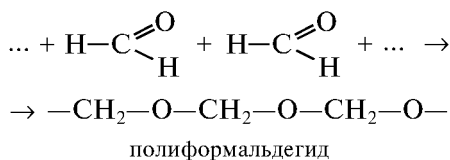


4. Для формальдегида характерна реакция поликонденсации с фенолом, в результате которой образуется фенолформальдегидная смола:



участок цепи
фенолформальдегидной смолы

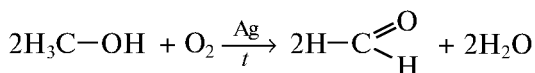
По месту карбонильной группы могут соединяться друг с другом и сами молекулы альдегидов. Образуются линейные или циклические полимеры



Кетоны в реакцию полимеризации не вступают.

Получение. Общим лабораторным способом получения альдегидов и кетонов является окисление спиртов; в промышленности эти способы разнообразны в зависимости от используемого сырья.

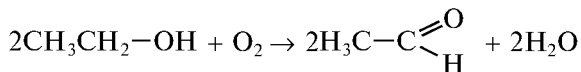
Метаналь получают каталитическим окислением метилового спирта кислородом воздуха при высокой (500—600 °С) температуре с применением серебряного катализатора:



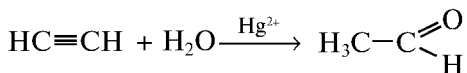
В основе технического получения формальдегида лежит реакция окисления метилового спирта оксидом меди(II):



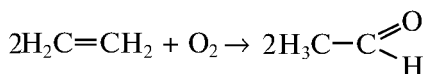
Этаналь можно получить окислением этилового спирта:



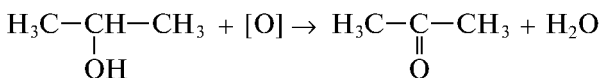
или прямой гидратацией ацетилена водяным паром в присутствии жидких ртутных (по реакции Кучерова) и твердых нертутных катализаторов (ввиду токсичности солей ртути(II) разработаны и другие способы гидратации ацетилена):



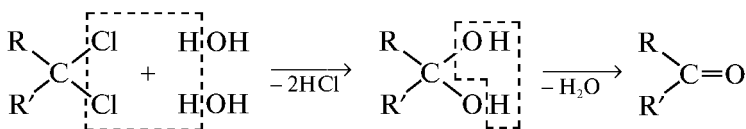
а также прямым окислением этилена кислородом воздуха в присутствии жидких палладиевых катализаторов при температуре 120 °С и давлении 1,0–1,2 МПа:



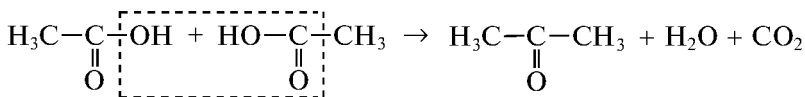
Пропанон можно получить окислением вторичных спиртов:



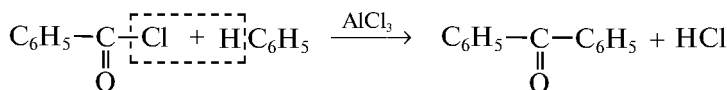
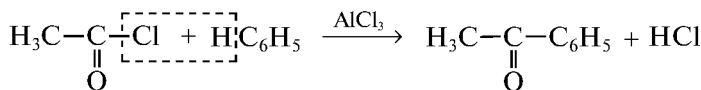
или из галогенопроизводных:



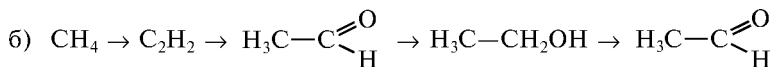
а также путем перегонки сухого дерева или ацетата кальция. Те же процессы протекают и с уксусной кислотой:



Ароматические кетоны удобно получать реакцией Фриделя—Крафтса, действуя на хлорангидрид жирной или ароматической кислоты ароматическим углеводородом в присутствии хлорида алюминия:



Применение. Альдегиды и кетоны находят очень широкое применение. Метаналь используют для производства различных смол, лекарственных веществ, красителей, как дезинфицирующее и дезодорирующее средство. Этаналь применяют в производстве уксусной кислоты, синтетических смол, различных фармацевтических препаратов. Пропанон широко используют как растворитель орга-



6. В двух пробирках находятся уксусный альдегид и этиленгликоль. Как определить, где какое вещество? Напишите уравнения реакций.

7. При окислении 6 г технического препарата этанала аммиачным раствором оксида серебра(I) образовалось 20 г металла. Определите массовую долю (%) этанала в техническом препарате. (Ответ: 67,9 %.)

8. Какой продукт получают при окислении пропанола-2?

9. Какие реакции называют реакциями поликонденсации? В чем сходство и в чем различие реакций полимеризации и поликонденсации? К какому типу реакций относятся реакции получения фенолформальдегидных смол?

24.3. Карбоновые кислоты

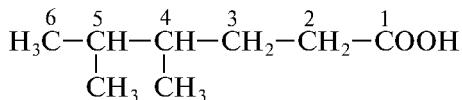
Карбоновыми кислотами называют органические вещества, содержащие одну или несколько карбоксильных групп $-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$.

Общая формула карбоновых кислот $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ или RCOOH .

В зависимости от числа карбоксильных групп в молекуле различают кислоты одноосновные, двухосновные и многоосновные. Кроме того, карбоновые кислоты могут быть насыщенными (предельными) и ненасыщенными (непредельными), содержащими в молекулах двойные или тройные связи.

Номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре названия одноосновных карбоновых кислот производят от названий радикалов, с которыми связана карбоксильная группа, добавляя слова *карбоновая кислота*.

Согласно международной номенклатуре названия кислот производят от названий углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в кислоте; атом углерода карбоксильной группы обозначают номером 1. Например, согласно международной номенклатуре предельная одноосновная кислота



будет называться 4,5-диметилгексановая кислота. Наиболее часто употребляют тривиальные названия, так как многие карбоновые кислоты были выделены из природных продуктов. Названия некоторых карбоновых кислот приведены в табл. 24.2.

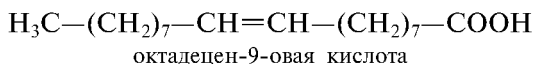
Таблица 24.2. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот

Формула	Название		
	рациональное	международное	тривиальное
HCOOH	Карбоновая	Метановая	Муравьиная
CH ₃ COOH	Метанкарбоновая	Этановая	Уксусная
C ₂ H ₅ COOH	Этанкарбоновая	Пропановая	Пропионовая
C ₃ H ₇ COOH	Пропанкарбоновая	Бутановая	Масляная
C ₄ H ₉ COOH	Бутанкарбоновая	Пентановая	Валериановая
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	Пентадеканкарбоновая	Гексадекановая	Пальмитиновая
C ₁₇ H ₃₅ COOH	Гептадеканкарбоновая	Октадекановая	Стеариновая

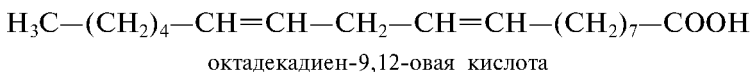
Непредельные карбоновые кислоты согласно международной (систематической) номенклатуре называют по соответствующим алкенам, прибавляя к их названиям *-овая кислота*, например: гексен-3-овая кислота CH₃CH₂CH=CHCH₂COOH.

Если имеются две или большее число двойных связей, к названию радикала добавляют *-диеновая*, *-триеновая кислота* и т. д.

Однако, как правило, для непредельных карбоновых кислот чаще применяют тривиальные названия; например, олеиновая кислота

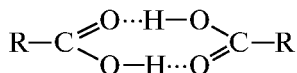


линолевая кислота



Также более распространены тривиальные названия для карбоновых кислот, содержащих две карбоксильных группы. Например, щавелевая HOOC—COOH (систематическое название — этандиовая кислота), янтарная HOOC(CH₂)₂COOH (бутандиовая кислота).

Физические свойства. На физические свойства карбоновых кислот оказывает влияние процесс ассоциации — образование димеров, в которых две молекулы кислоты связаны между собой водородными связями, более прочными, чем в спиртах. Поэтому в твердом и жидком состояниях карбоновые кислоты существуют в основном в виде циклических димеров:



Мономерны они лишь в парах и водных растворах.

Для карбоновых кислот характерны высокие температуры плавления и кипения.

Образованием водородных связей объясняется и высокая растворимость низших предельных кислот. Однако по мере увеличения длины цепи растворимость значительно понижается.

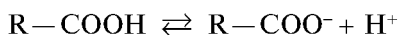
Муравьиная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом; смешивается с водой, спиртом, эфиром в любых соотношениях.

Уксусная кислота — бесцветная жидкость с резким запахом и кислым вкусом; смешивается с водой, спиртом, эфиром и многими другими органическими растворителями в любых соотношениях.

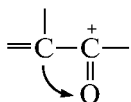
Хорошо растворяются в воде бесцветные маслообразные жидкости — одноосновная карбоновая кислота с двумя изолированными двойными связями — *линолевая* и одноосновная кислота с тремя изолированными двойными связями — *линоленовая*; бесцветные кристаллы двухосновной кислоты — *щавелевой*, трехосновной — *лимонной* также хорошо растворяются в воде.

Предельные высшие жирные кислоты, как, например, *пальмитиновая* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (или $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$) и *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (или $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$), представляют собой твердые, нерастворимые в воде вещества, без вкуса и запаха с низкой температурой плавления.

Химические свойства. Все карбоновые кислоты подобно неорганическим кислотам обладают кислотными свойствами и при диссоциации образуют ионы водорода:

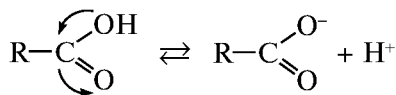


Кислотность непредельных кислот выше, чем предельных, особенно если двойная связь расположена ближе к карбоксилу. Это объясняется тем, что атом кислорода карбонильной группы обладает большим отрицательным зарядом за счет смещения к себе электронного облака соседнего атома углерода:



Атом углерода, приобретая вследствие этого положительный заряд, притягивает к себе свободные электронные пары атома кислорода гидроксильной группы. Наконец, атом кислорода гидроксильной группы сильно оттягивает электронную пару связи $\text{O}-\text{H}$; вследствие этого водород легко отщепляется в виде катиона.

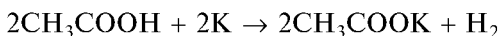
Схематически смещение электронной плотности в момент диссоциации можно представить так:



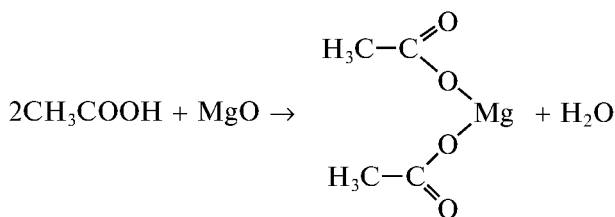
Кислотные свойства карбоновых кислот выражены сильнее, чем спиртов, но по сравнению с сильными неорганическими кислотами — это слабые кислоты (кроме муравьиной).

Перечислим некоторые свойства карбоновых кислот.

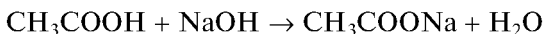
1. Карбоновые кислоты реагируют с активными металлами, их оксидами и щелочами:



ацетат калия



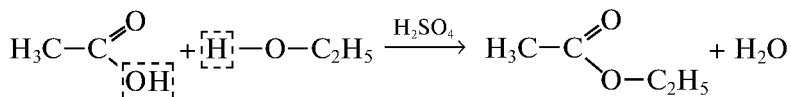
ацетат магния



ацетат натрия

2. Карбоновые кислоты вступают в реакции замещения гидроксила карбоксильной группы.

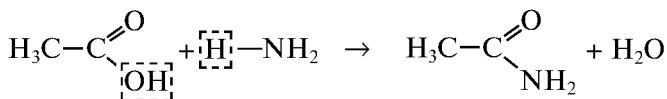
Замещение гидроксила остатком спирта приводит к образованию сложных эфиров:



уксусноэтиловый эфир
(этилацетат)

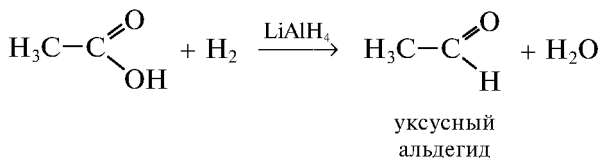
Такая реакция называется *реакцией этерификации*.

При действии на кислоту аммиаком происходит замещение гидроксила карбоксильной группы остатком аммиака — аминогруппой —NH₂:

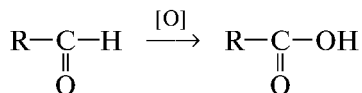


амид уксусной кислоты

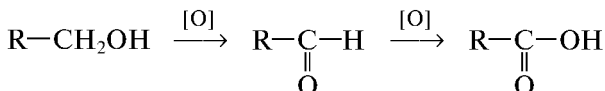
3. При восстановлении кислот образуются соответствующие альдегиды:



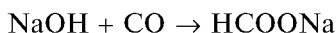
Получение. Наиболее распространенным способом получения одноосновных карбоновых кислот является окисление альдегидов и спиртов. Альдегиды легко окисляются аммиачным раствором оксида серебра(I), комплексными соединениями меди(II) в щелочной среде:



Первичные спирты окисляются через стадию образования альдегидов:

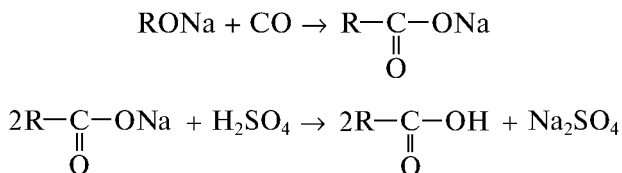


Большое значение имеет удлинение цепи углеродных атомов при взаимодействии оксида углерода(II) под давлением 0,6—0,8 МПа при температуре 100—150 °С с твердым NaOH:



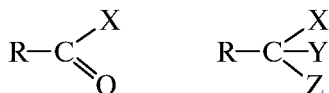
Образуется соль муравьиной кислоты — формиат натрия, который разлагают серной кислотой и получают муравьиную кислоту. По этому способу в настоящее время производится вся муравьиная кислота.

При действии на алкоголяты металлов оксидом углерода(II) образуются гомологи муравьиной кислоты, которые обрабатывают серной кислотой и получают соответствующие кислоты:

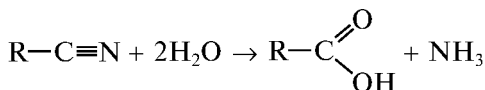
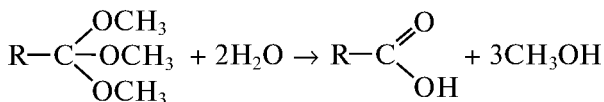
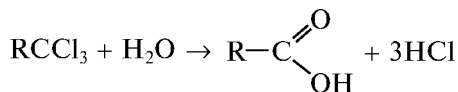


Достоин внимания и способ получения кислот без изменения цепи углеродных атомов из кетонов в присутствии серы и аммиака и последующем гидролизе промежуточного продукта.

Распространенным способом получения кислот является гидролиз соединений типа



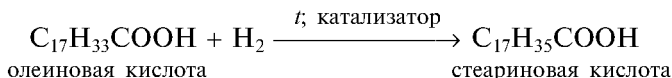
где X, Y, Z — атомы галогенов, кислорода или азота, например:



Незначительное количество карбоновых кислот получают из природных продуктов.

В большом количестве олеиновая кислота содержится в оливковом, миндальном и подсолнечном масле.

Жидкая непредельная олеиновая кислота при восстановлении водородом в присутствии катализатора превращается в твердую предельную стеариновую кислоту:



Линолевая кислота в большом количестве содержится в льняном и хлопковом масле.

Применение. Муравьиную и уксусную кислоты применяют при крашении и печатании тканей, уксусную кислоту — в производстве ацетилцеллюлозы.

Щавелевая кислота применяется как протрава при ситцепечатании, в производстве красителей, чернил, в качестве отбеливающего средства.

Лимонная кислота используется в пищевой промышленности, медицине, фотографии и красильном деле.

Большое значение из предельных высших жирных кислот имеют пальмитиновая и стеариновая.

Представляют интерес соли щелочных металлов этих кислот. Натриевые и калиевые соли обладают мощным действием и составляют основную часть мыла. Твердые мыла — натриевые соли,

Из приведенных уравнений реакций следует, что из 1 моля CaC_2 (64 г) можно получить 1 моль уксусной кислоты (60 г). Для производства 1 т уксусной кислоты нужно взять:

$$\begin{array}{l}
 64 \text{ т } \text{CaC}_2 - 60 \text{ т } \text{CH}_3\text{COOH} \\
 x \text{ т } \text{CaC}_2 - 1 \text{ т } \text{CH}_3\text{COOH}
 \end{array}
 \quad
 x = \frac{1 \text{ т} \cdot 64 \text{ т}}{60 \text{ т}} = 1,067 \text{ т } \text{CaC}_2.$$

Поскольку содержание CaC_2 в техническом препарате составляет 87 %, требуемая масса определяется из соотношения $1,067 : x = 87 : 100$, откуда $x = 1,226 \text{ т}$.

Вопросы и задания

1. Какие органические вещества относятся к классу карбоновых кислот? Охарактеризуйте электронное строение карбоновых кислот общей формулой.

2. Назовите согласно рациональной номенклатуре следующие соединения:

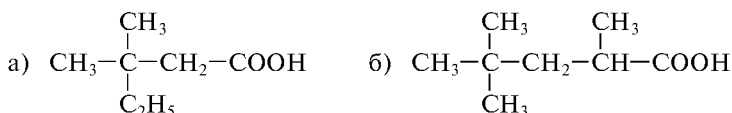
- а) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
- б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
- в) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
- г) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$.

3. Для следующих карбоновых кислот дайте рациональные, международные и тривиальные названия:

- а) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$;
- б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$;
- в) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

4. Напишите структурные формулы следующих карбоновых кислот: а) 2-метилбутановая; б) 2,2-диметилпропановая.

5. Назовите согласно международной номенклатуре следующие карбоновые кислоты:



6. Какое органическое соединение получится при восстановлении водородом: а) этановой кислоты; б) олеиновой кислоты?

7. Какими тремя способами можно получить уксусную кислоту в промышленности?

8. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:

- а) $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$;
- б) $\text{CaC}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$?

9. На нейтрализацию 3,7 г одноосновной предельной кислоты израсходовано 100 мл 0,5 М раствора гидроксида калия. Напишите структурную формулу этой кислоты.

10. На нейтрализацию 30 г смеси раствора уксусной кислоты и фенола израсходовано 100 мл 2 М раствора гидроксида натрия, а при дей-

ствии бромной воды на эту смесь образовалось 33,1 г осадка. Определите массовую долю (%) кислоты и фенола в растворе. (Ответ: 20 % кислоты, 31,3 % фенола.)

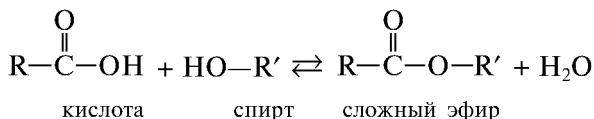
24.4. Сложные эфиры. Жиры

Сложные эфиры

Сложными эфирами называют производные карбоновых кислот, у которых гидроксил карбоксильных групп замещен на спиртовой остаток.

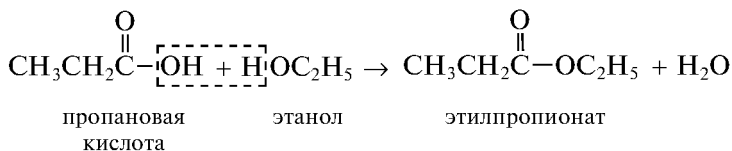
Рассмотрим лишь сложные эфиры, образованные карбоновыми кислотами и одноатомными спиртами.

Запишем в общем виде уравнение реакции



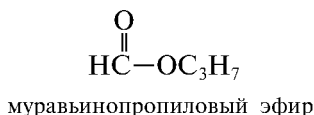
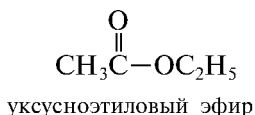
Номенклатура. Следует четко различать кислотную и спиртовую часть сложного эфира — на этом основана как систематическая, так и рациональная номенклатура.

Алкильная группа спирта соединяется с карбонильной через атом кислорода спирта, например:



Полученный сложный эфир назван согласно международной (систематической) номенклатуре. Это название производят от названия радикала спирта и названия кислоты с заменой кислотного суффикса *-овая* на *-ат*. Вначале указывают название радикала спирта.

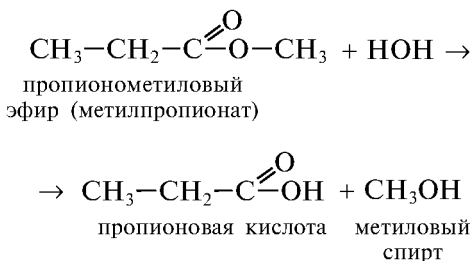
Часто сложным эфирам дают тривиальные названия. Они строятся из названий кислот и спиртов с добавлением слова *эфир*, например:



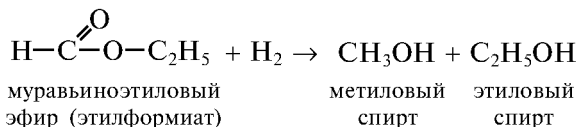
Физические свойства. Сложные эфиры низших карбоновых кислот и простейших спиртов — жидкости с фруктовым или цветочным запахом, практически нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях.

Химические свойства. Одним из важнейших химических свойств сложных эфиров является их способность гидролизоваться с образованием исходных продуктов. Реакция гидролиза называется также омылением.

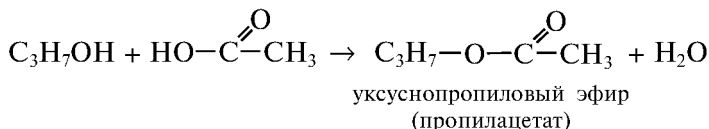
Омыление может происходить под действием водных растворов минеральных кислот и щелочей:



При восстановлении сложных эфиров образуются два спирта:



Получение. Сложные эфиры получают реакцией этерификации — взаимодействием спирта с кислотой:



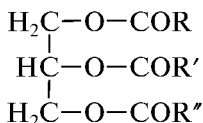
Однако спирты и кислоты, содержащие объемные группы, с трудом поддаются этерификации. Трудно получить сложные эфиры третичных спиртов и карбоновых кислот прямой этерификацией.

Наибольшая скорость реакции этерификации характерна для первичных спиртов.

Применение. Сложные эфиры используют в производстве фруктовых вод для придания напиткам соответствующего запаха, кондитерских изделий, душистых веществ, растворителей (особенно лаков).

Жиры

Сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот называют *жирами*:



где R, R', R'' — углеводородные радикалы высших жирных кислот.

В состав жиров обычно входят одноосновные кислоты с нормальной углеродной цепью, содержащей от 4 до 24 атомов углерода. Кислоты, образующие жиры, бывают как насыщенные, так и ненасыщенные.

Чаще всего применяют следующие насыщенные кислоты:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ — додекановая (лауриновая) кислота;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ — гексадекановая (пальмитиновая) кислота;

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ — октадекановая (стеариновая) кислота.

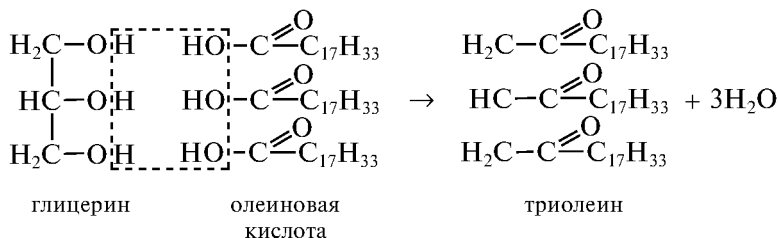
Все они имеют четное число атомов углерода. Важнейшие ненасыщенные (непредельные) кислоты жиров имеют 18 атомов углерода и двойную связь в центре молекулы, между атомами 9 и 10:



октадекадиен-9,12-овая кислота (линолевая)

Если присутствуют и другие двойные связи, то они располагаются после 10-го от карбоксильной группы атома углерода.

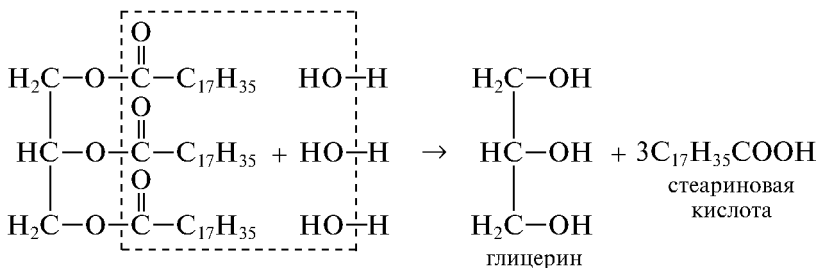
Так как в состав молекулы жира входят три кислотных остатка, образующих три сложноэфирные группировки с тремя спиртовыми гидроксилами глицерина, жиры также называют *триглицеридами*. Например, жир, в состав которого входят три остатка молекулы олеиновой кислоты, называют *триолеином*:



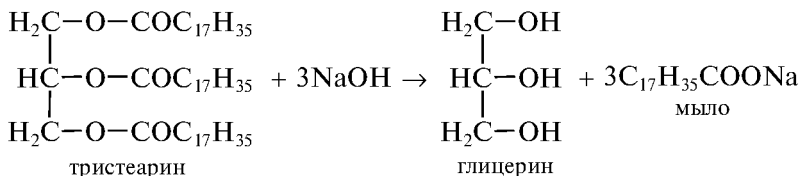
Триглицериды, содержащие три остатка какой-либо одной кислоты, встречаются лишь в немногих жирах или получают синтетически. Если в состав жира входят разные кислоты, то образуются смешанные триглицериды. В твердых жирах преобладают предельные высшие жирные кислоты, в жидких — непредельные.

Физические свойства. Жиры растительного происхождения, а также некоторые животного являются жидкими. Жидкие жиры обычно называют *маслами*; они содержат глицериды непредельных кислот (главным образом олеиновой, линолевой и линоленовой). Жиры, в молекулах которых преобладают остатки предельных кислот (например, пальмитиновой), являются твердыми. Жиры плохо растворяются в воде, но хорошо — в диэтиловом эфире, бензине.

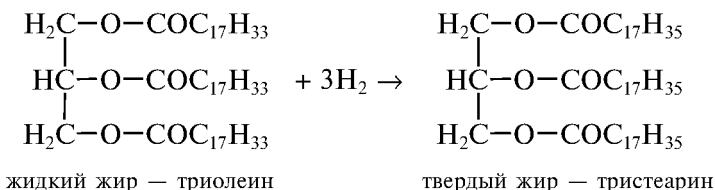
Химические свойства. При нагревании жира с водой при температуре 220 °С и давлении 2,5 МПа или в присутствии специальных катализаторов происходит гидролиз (или омыление) жиров, и получаются свободные жирные кислоты и глицерин:



Если гидролиз проводить щелочами, то образуются глицерин и соли высших карбоновых кислот — *мыла*:



В составе жидких жиров преобладают непредельные кислоты, такие жиры быстрее портятся за счет легкого окисления, менее ценны для технических и пищевых целей. Поэтому в промышленности широко используют метод *гидрогенизации* жиров — превращение жидких жиров в твердые под действием водорода осуществляется при температуре 175—190 °С на никелевом катализаторе:



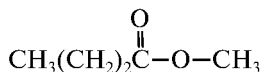
Получение. В настоящее время жиры получают из природных источников — животных и растений; синтез жиров пока экономически не выгоден.

Применение. Жиры имеют большое значение как пищевой продукт; в промышленности широко используют для производства лаков и красок.

В медицине некоторые жиры применяются как основа для производства мазей, кремов. Еще жиры используют для производства мыла.

Примеры выполнения заданий

Задание 1. Назовите сложный эфир согласно международной номенклатуре и дайте его тривиальное название:

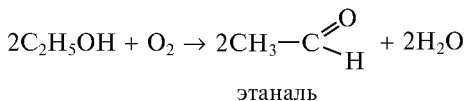


Решение. Согласно международной (систематической) номенклатуре название эфира производят от названия спирта (метанола) и названия кислоты (бутановая) с заменой суффикса в названии кислоты *-овая* на *-ат*. Эфир будет называться метилбутанат.

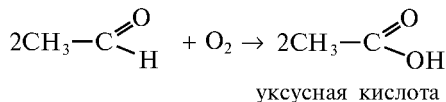
Тривиальное название сложного эфира строится из тривиального названия кислоты и тривиального названия спирта с добавлением слова *эфир*. Таким образом, это будет маслянометилловый эфир.

Задание 2. Как из этанола получить уксусноэтиловый эфир? Составьте уравнения реакций.

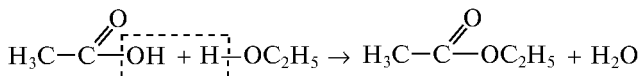
Решение. Этилацетат — сложный эфир, образованный этиловым спиртом и этановой кислотой. Окислением этанола можно получить уксусный альдегид:



каталитическим окислением этанала — уксусную кислоту:



Этилацетат получают по уравнению



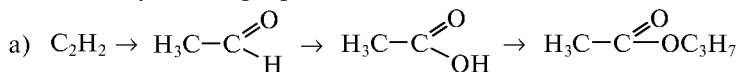
Вопросы и задания

1. Каково систематическое название эфира, имеющего формулу $\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7$?

2. Какие кислоты служат основой для получения следующих сложных эфиров: а) метилпропионата; б) гексилпентаната?

3. Составьте уравнения реакций получения следующих сложных эфиров: а) этилформиата; б) пропилпропионата.

4. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



5. Напишите структурную формулу органического вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, при нагревании которого с водным раствором щелочи образуются два вещества состава $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Первое реагирует с металлическим натрием с образованием водорода, второе с гидроксидом натрия образует вещество $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ и окрашивает метиловый оранжевый в красный цвет.

6. Сколько граммов этановой кислоты и этанола потребуется для получения 8,8 г эфира, если выход составляет 90%? (*Ответ:* 5,4 г; 4,14 г.)

7. Какие органические вещества относят к жирам? Укажите различие в строении твердых и жидких жиров.

8. Напишите структурную формулу сложного эфира, образованного глицерином с пальмитиновой, стеариновой и масляной кислотами.

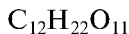
9. Сколько граммов жира трибутирата получится при взаимодействии 4,6 г глицерина с масляной кислотой? (*Ответ:* 15,1 г.)

24.5. Углеводы

Название «углеводы» возникло в связи с тем, что многие соединения этого класса содержат только атомы углерода, водорода и кислорода, причем соотношение числа атомов водорода и кислорода в них такое же, как в молекуле воды. В связи с этим их ранее рассматривали как гидраты углерода. Отсюда возникло русское название углеводы:



глюкоза



сахароза



целлюлоза

В настоящее время установлено, что не во всех веществах этого класса водород и кислород содержатся в таком же соотношении, как в молекуле воды, тем не менее название «углеводы» сохранилось.

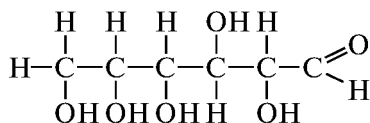
Углеводы делят на две группы: простые (или простые сахара) и сложные (или сложные сахара).

Простые углеводы

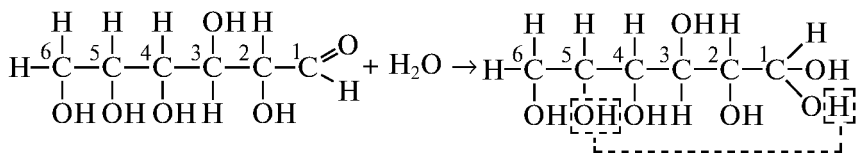
Простыми углеводами (моносахаридами, или монозами) называют такие углеводы, которые не способны гидролизываться.

Одними из наиболее распространенных моносахаридов являются глюкоза и фруктоза, которые имеют молекулярную формулу $C_6H_{12}O_6$. В молекуле глюкозы объединяются свойства альдегида и многоатомного спирта, поэтому глюкозу называют также альдегидспиртом.

Подобно многоатомным спиртам глюкоза с гидроксидом меди(II) образует ярко-синий раствор. При нагревании глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра(I) протекает характерная реакция альдегидов — «реакция серебряного зеркала». С уксусной кислотой глюкоза образует сложный эфир, содержащий пять остатков уксусной кислоты. Исходя из этих данных структурную формулу глюкозы можно выразить так:

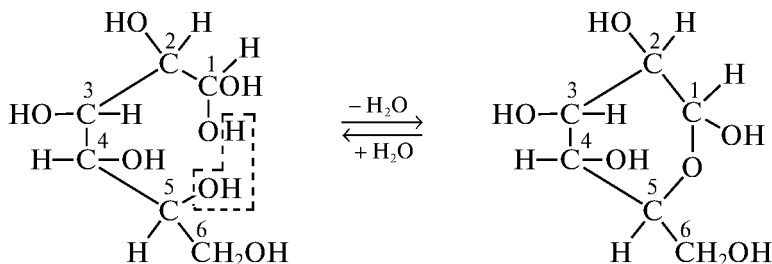


Глюкоза легко присоединяет молекулу воды к альдегидной группе, превращаясь в неустойчивую гидратную форму:

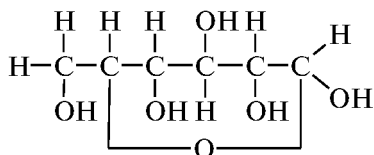


Поскольку цепь углеродных атомов в молекуле глюкозы (и вообще моносахаридов) не линейная, а изогнутая, то от гидратной формы глюкозы при сближении гидроксогрупп первого и пятого углеродных атомов легко отщепляется молекула воды.

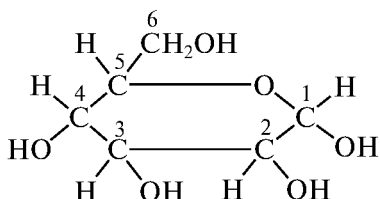
В результате образуется новая форма глюкозы — циклическая, таутомерная (обратимая) линейной форме:



Циклические таутомерные формы моносахаридов изображают двумя способами. По первому способу цепь углеродных атомов моносахарида располагают по прямой линии, а связь кислорода с углеродными атомами 1 и 5 изображают в виде мостика:



по второму способу — в виде формулы:



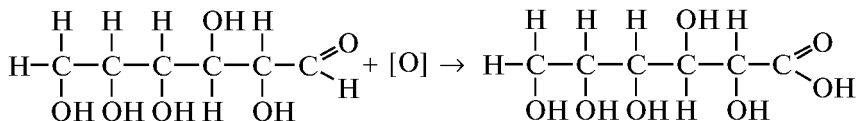
Таким образом, моносахара могут существовать в виде не только ациклических, но и циклических форм.

Физические свойства. *Глюкоза* представляет собой белый мелкокристаллический порошок. Обладает большой гигроскопичностью, легко растворяется в воде. Раствор глюкозы имеет сладкий вкус. Глюкоза широко распространена в природе. Она обуславливает сладкий вкус плодов и ягод. Около 0,1% ее содержится в крови живых организмов. Глюкоза активно участвует во многих реакциях обмена веществ.

Фруктоза (фруктовый, или плодовый, сахар) — бесцветные кристаллы сладкого вкуса (слаще глюкозы в 3 раза); хорошо растворяется в воде.

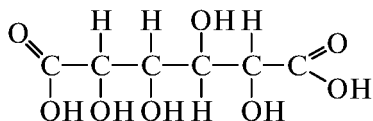
Химические свойства. Рассмотрим некоторые реакции глюкозы с участием альдегидной группы.

1. Окисление в нейтральной или слабокислой среде слабыми окислителями (бромной водой):

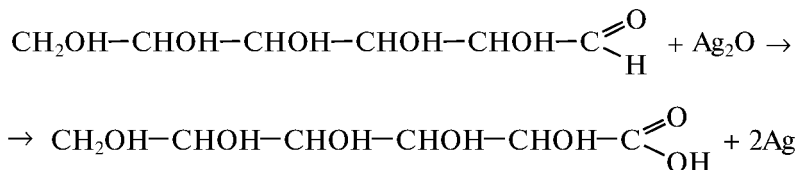


Образуется глюконовая кислота.

Под действием сильных окислителей (HNO_3) происходит окисление альдегидной и спиртовой групп, находящихся в конце цепи, с образованием двухосновной кислоты — сахарной:



2. Окисление в щелочной среде может происходить такими слабыми окислителями, как оксид серебра(I) и гидроксид меди(II):



Реакция простых сахаров с Ag_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ применяется для их обнаружения.

При восстановлении альдегидной группы образуется шестиатомный спирт сорбит $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$.

Являясь многоатомными спиртами, моносахариды растворяют гидроксид меди(II), при этом раствор окрашивается в синий цвет.

Под действием биологических катализаторов — ферментов — глюкоза способна превращаться в спирт; это так называемое *спиртовое брожение*. Схематично эту реакцию можно записать следующим образом:



По химическим свойствам фруктоза очень похожа на глюкозу, но в отличие от глюкозы фруктоза дает яркое вишнево-красное окрашивание при нагревании с концентрированной хлороводородной кислотой и резорцином.

Получение. В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала. Фруктоза встречается в свободном виде во многих фруктах и плодах, откуда и извлекается. Получают ее и гидролизом сахарозы.

Применение. Глюкоза и фруктоза — ценнейшие пищевые продукты; применяются в пищевой промышленности и как лечебное средство в медицине.

Сложные углеводы

Сложные углеводы (дисахариды) — это такие сложные сахара, каждая молекула которых при гидролизе распадается на две молекулы моносахарида.

Дисахариды имеют сложное строение: все они представляют собой производные циклические формы моносахарида.

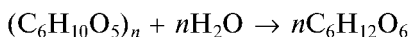
тофеля содержат около 20 % крахмала, а зерна риса и пшеницы — 60—80 %.

Физические свойства. Крахмал представляет собой белый аморфный порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде крахмал сначала набухает, а затем дает вязкий раствор, который называют *клейстером*.

Чистая целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, которое не растворяется в воде и в обычных растворителях. Растворяется лишь в растворе Швейцера, представляющем собой раствор гидроксида меди(II) в концентрированном растворе аммиака.

Химические свойства. Крахмал является смесью полисахаридов, поэтому не дает реакций, свойственных моносахаридам. Он не обладает восстановительными свойствами.

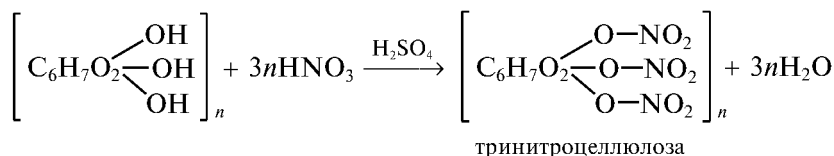
При действии минеральных кислот крахмал гидролизует до глюкозы:



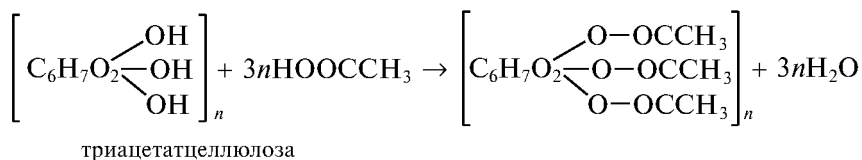
Характерной реакцией на крахмал является его взаимодействие с раствором иода — раствор окрашивается в интенсивный синий цвет. Эта реакция применяется в аналитической химии для обнаружения молекулярного иода.

Химические свойства целлюлозы определяются прежде всего присутствием гидроксильных групп. За счет этих групп целлюлоза образует простые и сложные эфиры.

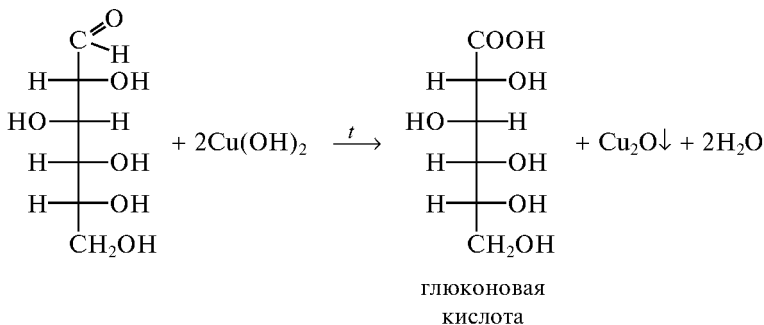
При взаимодействии целлюлозы со смесью азотной и серной кислот получают азотнокислые эфиры. В зависимости от условий реакции получают моно-, ди- и тринитроцеллюлозу; например:



При действии на целлюлозу смеси уксусной и серной кислот образуется триацетатцеллюлоза:



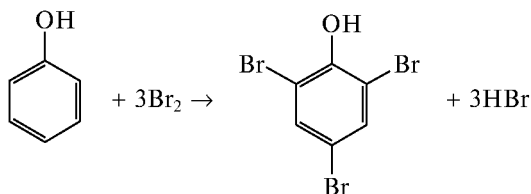
Применение. Наибольшее значение крахмал имеет как пищевой продукт в виде хлеба, картофеля, крупы. Применяется он и



В пробирке с глицерином и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ цвет раствора не меняется.

Таким образом, делаем вывод о наличии глицерина, глюкозы, ацетальдегида.

5. Фенол определяем пробой с бромной водой и FeCl_3 ; с бромной водой фенол образует осадок 2,4,6-трибромфенола:



С хлоридом железа(III) появляется характерное сине-фиолетовое окрашивание.

Вопросы и задания

1. Какие из следующих углеводов подвергаются гидролизу:

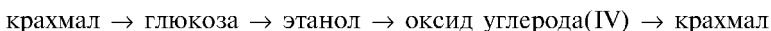
- а) фруктоза;
- б) крахмал;
- в) сахароза;
- г) глюкоза?

2. Для каких углеводов характерна реакция «серебряного зеркала»:

- а) целлюлоза;
- б) глюкоза;
- в) фруктоза?

3. При добавлении раствора глюкозы к голубому осадку гидроксида меди(II) цвет окраски изменился на красный. Составьте уравнение реакции.

4. Составьте уравнения реакций, идущих по схеме:



5. При помощи каких реакций из целлюлозы можно получить:

- а) этанол;
- б) уксусноэтиловый эфир;
- в) триацетатцеллюлозу?

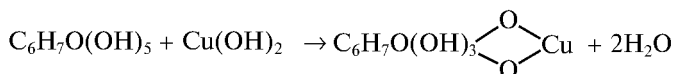
6. Какое общее химическое свойство присуще дисахарозам и полисахарозам? Какие индивидуальные реакции характерны для крахмала, целлюлозы и глюкозы?

7. В чем сходство и различие в строении крахмала и целлюлозы?

8. Сколько килограммов сахарной свеклы, содержащей 20 % сахарозы, будет подвергнута гидролизу для получения 50 кг глюкозы? (*Ответ:* 475 кг.)

9. Сколько литров 95%-го раствора этилового спирта C_2H_5OH (плотность $0,79 \text{ г/см}^3$) получится при спиртовом брожении 36 кг глюкозы? (*Ответ:* 24,5 л.)

10. Глюкоза с гидроксидом меди(II) в щелочной среде реагирует с образованием вещества синего цвета — сахара меди:



На сходство с какими органическими веществами указывает эта реакция?

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив главу, следует:

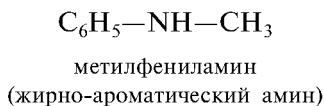
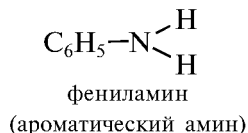
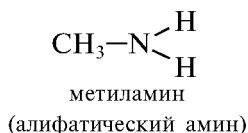
знать номенклатуру аминов; свойства алифатических и ароматических аминов и их применение; строение α -аминокислот; структуру белка; свойства и значение белков;

уметь доказывать основные свойства аминов, зависимость между строением и свойствами аминов; сравнивать свойства алифатических и ароматических аминов; объяснять химические свойства аминокислот на основании взаимного влияния функциональных групп; определять наличие белковых соединений качественными реакциями.

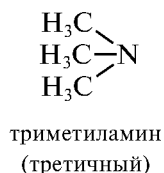
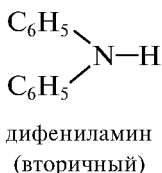
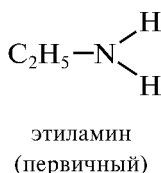
25.1. Амины

Аминами называют производные аммиака, у которого один или несколько атомов водорода замещены углеводородными остатками.

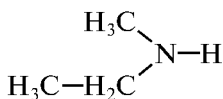
В зависимости от характера углеводородных радикалов амины делятся на алифатические, ароматические и жирно-ароматические:



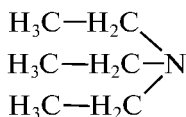
В зависимости от числа углеводородных радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле аммиака, амины могут быть первичными, вторичными и третичными:



Номенклатура. Обычно первичные амины RNH_2 жирного ряда называют по углеводородным радикалам, прибавляя *-амин*: метиламин CH_3NH_2 , этиламин $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$. По радикалам составляют и названия вторичных R_2NH , третичных R_3N аминов:

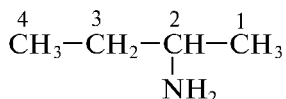


метилэтиламин

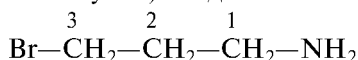


триэтиламин

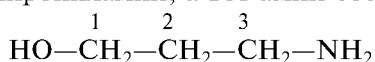
Согласно систематической номенклатуре исходят из наименования углеводорода с наиболее длинной цепью углеродных атомов. Положение заместителя (аминогруппы) отмечают номером ближайшего углеродного атома, например амин



носит название 2-аминобутан, соединение

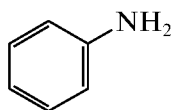


называется 3-бромпропиламин; а вот амин состава

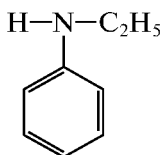


имеет название 3-аминопропанол, поскольку гидроксогруппа имеет преимущество перед аминогруппой.

Названия аминов ароматического ряда формируются с учетом радикалов, входящих в их состав, например:



фениламин

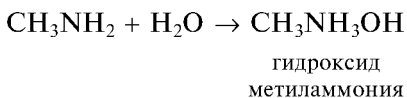


этилфениламин

Физические свойства. Простейшие амины — газы, хорошо растворимые в воде, обладающие сходным с аммиаком запахом. Более сложные — жидкости, хорошо растворимые в воде и органических растворителях. Ароматический амин — анилин — бесцветная маслянистая жидкость, буреющая на воздухе вследствие частичного окисления; в воде растворяется плохо; сильно ядовит.

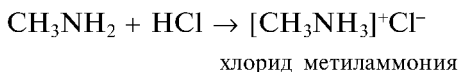
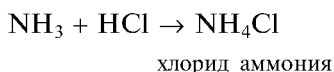
Химические свойства. Как производные аммиака амины проявляют основные свойства и являются органическими основаниями.

Водные растворы аммиака имеют щелочную реакцию. Амины с водой образуют гидроксиды замещенного аммония:



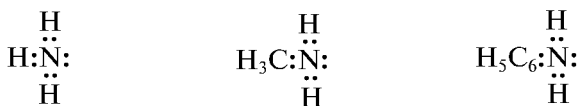
Поэтому водные растворы аминов имеют щелочную реакцию и окрашивают лакмус в синий цвет.

С кислотами амины образуют соли, подобные солям аммония:



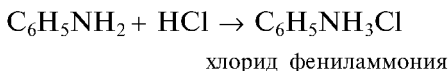
Основные свойства неодинаковы для всех аминов. Метиламин — более сильное основание, чем аммиак; анилин обладает более слабыми основными свойствами, чем метиламин.

Электронная теория следующим образом объясняет основные свойства аминов: атом азота аминогруппы образует ковалентные связи с атомами углерода и водорода. При этом у него, так же как у атома азота в молекуле аммиака, сохраняется неподеленная электронная пара:

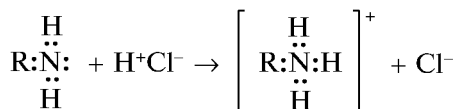


За счет неподеленной электронной пары аминогруппа присоединяет ион водорода. В молекуле метиламина благодаря влиянию метильного радикала электронное облако связи С—N смещено в сторону атома азота, на атоме азота возрастает электронная плотность, и он прочнее удерживает в молекуле ион водорода.

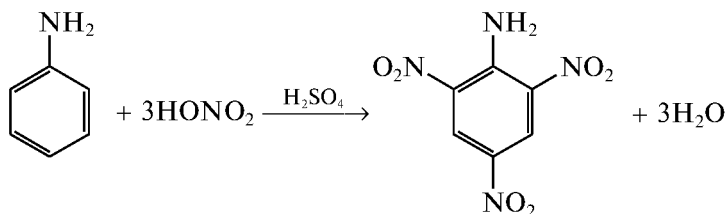
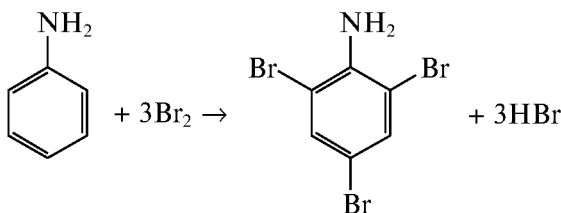
У аминов ароматического ряда в отличие от аминов алифатического ряда слабо выражены основные свойства, так как эти свойства аминогруппы NH₂ ослаблены наличием фенильной группы. Свободная пара электронов атома азота вступает во взаимодействие с π-электронами бензольного кольца и сдвинута в сторону этого кольца. Вследствие этого электронная плотность на атоме азота уменьшается, и он слабее удерживает ионы водорода, которые в свою очередь связывают ионы гидроксила, находящиеся в растворе. Следовательно, основные свойства его ослаблены. С кислотами анилин образует соли:



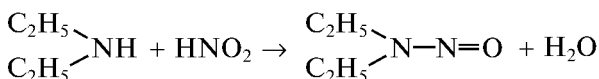
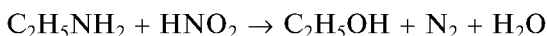
Строение солей аминов аналогично строению солей аммония. Образование солей аминов можно выразить при помощи электронных формул:



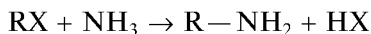
Анилин в обычных условиях легко вступает в реакцию с бромной водой, с концентрированной азотной кислотой (в присутствии концентрированной H_2SO_4):



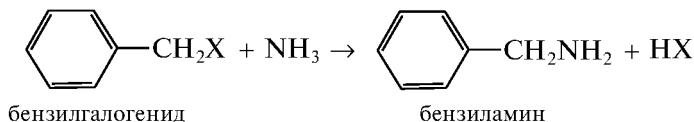
Некоторые важные реакции аминов связаны с действием азотистой кислоты — она является реагентом для установления характера амина. Так, первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой выделяют газообразный азот; в случае вторичных аминов выделяется нерастворимое жидкое или твердое нитрозопроизводное желтого цвета; третичные амины растворяются в азотистой кислоте без выделения азота, например:



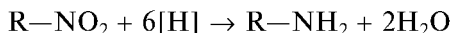
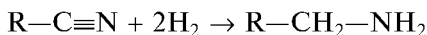
Получение. Одним из главных способов получения алифатических и ароматических аминов является взаимодействие аммиака с алкилгалогенидами (R — алифатический радикал; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$):



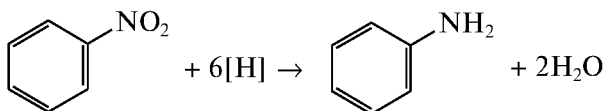
и арилгалогенидами:



Другой способ синтеза — восстановление нитрилов и нитросоединений:

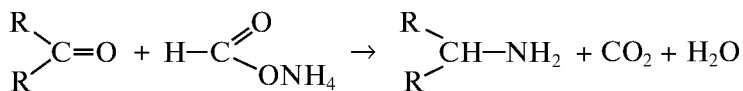


В 1842 г. русский химик-органик Н. Н. Зинин впервые разработал метод синтеза анилина из нитробензола:

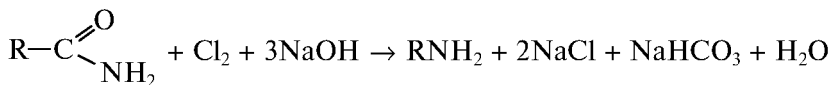


Реакция синтеза анилина из нитробензола называется *реакцией Зинина*.

3. Амины из оксисоединений можно получить при нагревании альдегидов и кетонов с формиатом аммония:



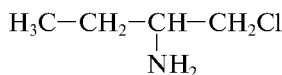
или превращением амида в амин при действии щелочными растворами хлора или брома:



Применение. В промышленности амины и их соединения широко используют для производства красителей, лекарственных и взрывчатых веществ, синтетических волокон, проявителей в фотографии, ускорителей вулканизации каучука и др.

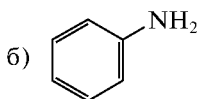
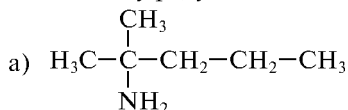
Примеры выполнения заданий

Задание 1. Назовите амин согласно систематической номенклатуре:



Вопросы и задания

1. К какому ряду относятся амины состава:



Назовите их.

2. Назовите следующие производные аммиака:

- а) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; в) $\text{CH}_3\text{NHC}_2\text{H}_5$;
 б) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; г) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$.

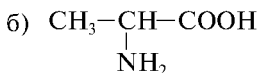
3. Напишите структурные формулы следующих аминов:

- а) диэтиламин; в) 2-аминопентан;
 б) 2-бромэтиламин; г) диметилэтиламин.

4. Какие свойства наиболее характерны для аминов?

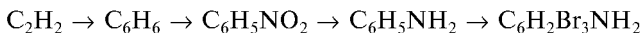
5. Какое из приведенных веществ проявляет амфотерные свойства:

- а) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$ в) CH_3-COOH



Составьте уравнения реакций.

6. Как осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения реакций

7. Напишите не менее трех уравнений реакций промышленного получения анилина.

8. Какие амины образуются при восстановлении:

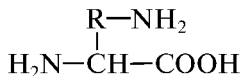
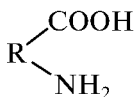
- а) нитропропана; в) 2-нитро-2-метилпропана?
 б) 1-нитробутана;

9. Напишите схемы реакций бутиламина: а) с HNO_2 ; б) HCl ; в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.

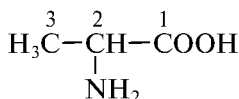
10. При взаимодействии смеси анилина, бензола и фенола массой 5 г с бромом образовался осадок. При обработке этой смеси гидроксидом натрия получилось вещество массой 2,32 г, а при восстановлении всей смеси водородом образовался циклический углеводород массой 1,94 г. Определите массовую долю (%) веществ в смеси. (Ответ: 26,4% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; 36% C_6H_6 ; 37,6% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.)

25.2. Аминокислоты

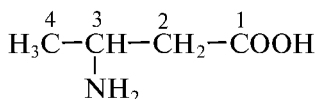
Аминокислотами называют производные карбоновых кислот, у которых один или несколько атомов водорода в радикале замещены на одну или несколько аминогрупп



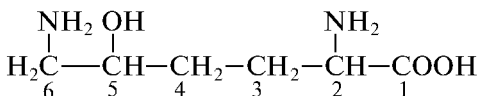
Номенклатура. Согласно систематической номенклатуре аминокислоты называют по соответствующей карбоновой кислоте с добавлением приставки *амино-*. Положение аминогруппы указывают соответствующей цифрой:



2-аминопропановая кислота

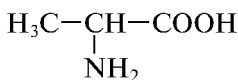


3-аминобутановая кислота

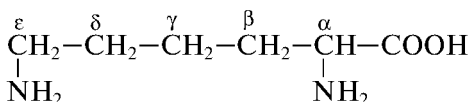


2,6-диамино-5-гидроксоексановая кислота

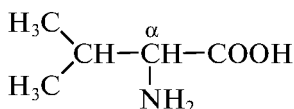
Тривиальные названия аминокислот производят от названий образующих их кислот с добавлением приставки *амино-* и буквы греческого алфавита, указывающей положение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе:



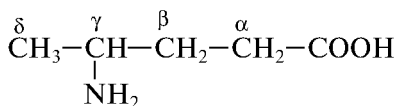
α -аминопропионовая кислота



α, ε -диаминокапроновая кислота

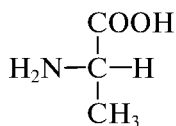


α -аминоизовалериановая кислота

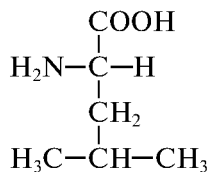


γ -аминовалериановая кислота

Часто аминокислотам дают эмпирические названия:



α -аминопропионовая
кислота

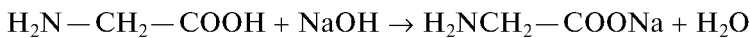


α -аминоизокапроновая
кислота

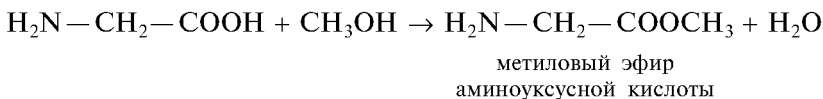
Физические свойства. Аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества, плавящиеся при довольно высоких температурах, большинство из них растворимо в воде и нерастворимо в органических растворителях.

Химические свойства. Поскольку в молекулах аминокислот содержатся две группы с противоположными свойствами (карбок- сильная группа — кислотная и аминогруппа — оснóвная), они могут обладать одновременно и кислотными, и оснóвными свойствами.

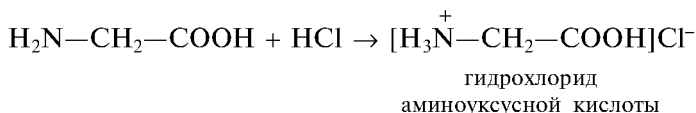
1. С щелочами аминокислоты реагируют как кислоты, образуя соли:



2. Со спиртами аминокислоты образуют сложные эфиры:

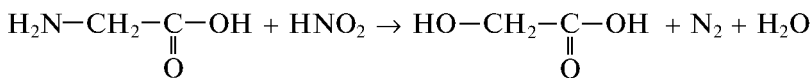


3. Как основания аминокислоты образуют соли при взаимодействии с кислотами:

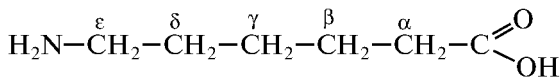


Таким образом, аминокислоты обладают амфотерными свойствами.

4. Так же как с аминами, первичные аминокислоты взаимодействуют с азотистой кислотой с выделением азота, а аминогруппа замещается на оксигруппу:



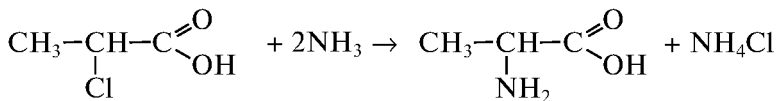
Примером такого полимера является *капрон*, построенный из остатков ϵ -аминокапроновой кислоты:



ϵ -аминокапроновая кислота

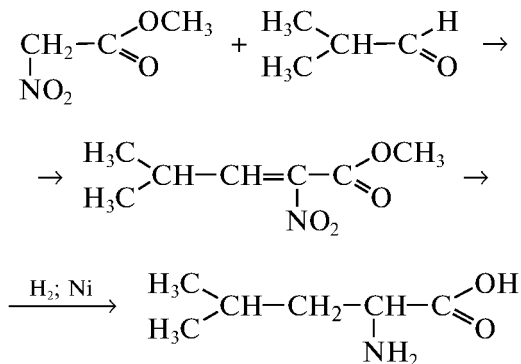
Получение. Важнейшим способом получения α -аминокислот является гидролиз белков — мяса, кожи, шерсти, волос, белков протоплазмы и ядер любой растительной и животной клетки и т. д.

Из синтетических способов получения α -аминокислот распространение получила реакция взаимодействия аммиака с α -галогензамещенными кислотами:



α -аминопропионовая
кислота (аланин)

Существует много других способов синтеза α -аминокислот; например, способ, когда исходным веществом для синтеза α -аминокислоты заданной структуры служит эфир α -нитроуксусной кислоты, превращаемый конденсацией с альдегидами и последующим восстановлением в α -аминокислоту:



лейцин

Подобным образом, конденсируя жирные, ароматические или гетероциклические альдегиды, можно получать многие аминокислоты.

Применение. Аминокислоты являются основными элементами, из которых строятся молекулы белка. Животные организмы получают их при гидролизе белков, а также при непосредственном

введении в организм в случае возникновения различных заболеваний.

В связи с этим аминокислоты делят на заменимые и незаменимые. Те аминокислоты, которые не синтезируются в организме человека и животных и поступают только с пищей, называют *незаменимыми*; их восемь.

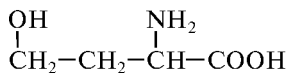
Аминокислоты, которые образуются в организме в процессе биосинтеза, называют *заменимыми*. Белковая пища может считаться полноценной лишь в том случае, если она содержит все незаменимые аминокислоты — в противном случае невозможен синтез белков.

Аминокислоты играют важную роль не только в построении белковых молекул, но и в азотистом обмене организма — образовании аммиака, мочевины и многочисленных азотсодержащих соединений, при этом выделяется энергия, необходимая организму для процессов жизнедеятельности.

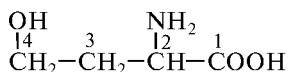
Некоторые аминокислоты (например, ε-аминокапроновая) идут на получение синтетических волокон (например, капрона).

Примеры выполнения заданий

Задание 1. Назовите согласно систематической номенклатуре аминокислоту состава:



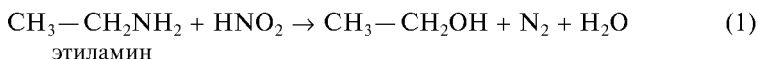
Решение. Согласно систематической номенклатуре названия кислот производят от названий углеводородов с тем же числом атомов углерода, что и в кислоте (в данном задании это бутан); атом углерода карбоксильной группы обозначают номером 1, положение аминогруппы отмечают номером ближайшего углеродного атома:

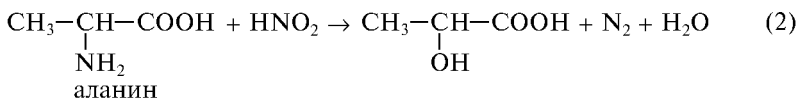


Систематическое название аминокислоты — 2-амино-4-гидроксибутановая кислота.

Задание 2. При действии азотистой кислоты на 12,2 г смеси этиламина и аланина выделилось 4,48 л азота (н.у.). Определите массовую долю (%) веществ в смеси.

Решение. **Первый способ.** Азотсодержащие органические вещества смеси взаимодействуют с азотистой кислотой по уравнениям





Предположим, что смесь состоит только из этиламина и определим объем выделившегося при этом азота (уравнение (1)):

45 г этиламина выделяют 22,4 л азота
12,2 г этиламина — x л азота

$$x = \frac{12,2 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л}}{45 \text{ г}} = 6,07 \text{ л N}_2.$$

Предположим, что смесь состоит только из аланина, и определим объем выделившегося при этом азота (уравнение (2)):

89 г аланина выделяют 22,4 л азота
12,2 г аланина — x л азота

$$x = \frac{12,2 \text{ г} \cdot 22,4 \text{ л}}{89 \text{ г}} = 3,07 \text{ л}.$$

В первом случае имеем избыток азота (6,07 л – 4,48 л = 1,59 л), во втором — недостаток (4,48 – 3,07 = 1,41 л). Находим отношение избытка к недостатку: 1,59 : 1,41 = 1,13 : 1. Общее число частей 1,13 + 1 = 2,13.

Этиламина в смеси: $\frac{12,2 \cdot 1}{2,13} = 5,7$ г; аланина в смеси: $\frac{12,2 \cdot 1,13}{2,13} = 6,5$ г.

Следовательно, массовая доля этиламина в смеси равна

12,2 г смеси — 100 %
5,7 г смеси — x % x = 46,7 %;

массовая доля аланина в смеси:

12,2 г смеси — 100 %
6,5 г смеси — x % x = 53,3 %.

Следовательно, этиламина в смеси 46,7 %, аланина 53,3 %.

Второй способ. Пусть масса этиламина — x граммов, тогда масса аланина составит (12,2 – x) граммов. Определяем объем азота, выделившегося при взаимодействии HNO₂ с x граммами этиламина:

45 г этиламина выделяют 22,4 л азота
x г этиламина — y л азота $y = \frac{22,4x}{45}$.

Определим объем азота, выделившегося при взаимодействии с (12,2 – x) граммами аланина:

89 г аланина выделяют 22,4 л азота
(12,2 – x) г аланина — z л азота

$$z = \frac{22,4 \cdot (12,2 - x)}{89}.$$

7. Составьте уравнения реакций по схеме:



Вычислите массу конечного продукта, если в реакцию вступила пропановая кислота количеством вещества 2 моля. (*Ответ:* 198 г.)

8. При действии азотистой кислоты на 20 г смеси, содержащей α -аминопропионовую кислоту, выделилось 4,48 л газа. Определите массовую долю (%) α -аминопропионовой кислоты в смеси. (*Ответ:* 77 %.)

25.3. Белки

Белки (протеины) — высокомолекулярные органические вещества, построенные из аминокислот и других соединений; играют фундаментальную роль в структуре и жизнедеятельности живых организмов.

По химическому составу белки делят на две основные группы. К первой группе относят *протеины* — белки, при гидролизе которых образуются только аминокислоты.

Вторую группу составляют белки, которые при гидролизе помимо аминокислот дают и другие соединения, например углеводы, липиды, нуклеиновые кислоты, фосфорные кислоты; их называют *сложными белками*, или *протеидами*.

В состав белков входит более 25 различных аминокислот. Белки значительно различаются по качественному и количественному содержанию аминокислот, по взаиморасположению аминокислотных остатков.

В тканях и органах человека и животных могут синтезироваться двенадцать α -аминокислот; восемь α -аминокислот в организме человека и животных не синтезируются (незаменимые аминокислоты) и должны доставляться организму с пищей. При помощи пищеварительных ферментов белки пищи в организме расщепляются до пептидов и аминокислот, которые служат материалом для синтеза белка, специфичного для каждого отдельного органа.

Важную роль в соединении полипептидных цепей играют дисульфидные мостики —S—S—, образующиеся за счет атомов серы, содержащихся в некоторых аминокислотах (например, в цистеине), а также водородные связи, соединяющие атомы азота группы N—H одной полипептидной группировки с атомом кислорода группы C=O другой. В результате такого взаимодействия образуются агрегаты, достигающие огромного размера.

Молекулы белка имеют относительную молекулярную массу от десятков тысяч до одного миллиона и выше. Элементный состав большинства белков: 50—54 % углерода, 6,5—7,3 % водорода, 21,5—23,5 % кислорода, 15—17,6 % азота, 0,3—2,5 % серы; в состав ряда белков входит фосфор. Установлено, что многие белки содержат ионы таких металлов, как железо, цинк и медь. Ионы этих метал-

лов выполняют биологические функции — хорошо известны свойства гемоглобина как переносчика кислорода.

Физические и химические свойства. В организме белки находятся в виде коллоидных частиц, лишь некоторые части организма (волосы, ногти) построены из твердых белков. Многие белки могут существовать в виде кристаллов, например инсулин.

Растворимость белков разнообразная. Одни белки легко растворяются в воде, другие — в растворах солей, третьи — в сильных щелочах. Эти существенные различия в растворимости и других свойствах используются при выделении индивидуальных белков из сложных природных систем. Растворимые белки активно связывают воду, их коллоидные растворы обладают значительной вязкостью. При повышении температуры белки коагулируют (свертываются) и становятся нерастворимыми; этот процесс называется *денатурацией* белка. Белки являются амфотерными соединениями.

В нейтральном растворе основные (аминогруппы) и кислотные (карбоксильные) группы белков ионизированы, как это происходит с биполярными ионами аминокислот.

С ионами Cu^{2+} в щелочной среде белки образуют характерное фиолетовое окрашивание; эта реакция называется *биуретовой*. С азотной кислотой при нагревании белок образует сгусток ярко-желтого цвета; эта реакция называется *ксантопротеиновой*. Эти две цветные реакции являются качественными реакциями на белок.

Реактивом на сульфогидрильную группу —SH является щелочь. Под влиянием щелочи происходит гидролиз с последующим образованием сульфид-иона S^{2-} , который с катионом Pb^{2+} дает темно-бурый осадок PbS .

Биологические функции белков. В случае белков биологические функции исключительно разнообразны. Некоторые из белков проявляют свойства гормонов, регулирующих различные процессы обмена веществ (например, инсулин несет ответственность за поддержание уровня сахара в крови); другие белки действуют как катализаторы, их называют *ферментами*. Практически все биохимические реакции происходят при участии ферментов, каждый из которых строго специализирован. Так, фермент каталаза превращает в организме человека пероксид водорода в воду; химотрипсин образуется в поджелудочной железе и играет важную роль в процессе пищеварения; с помощью фермента глюкозооксидазы можно определить содержание глюкозы.

Функция некоторых белков крови заключается в образовании антител, обуславливающих сопротивляемость к заболеваниям, а так называемые нуклеопротеиды входят в качестве важной составной части в гены, которые несут наследственную информацию и передают ее в процессе деления клетки.

Биосинтез белков. Основным и главным условием сохранения нормального состояния организма являются достаточность и пол-

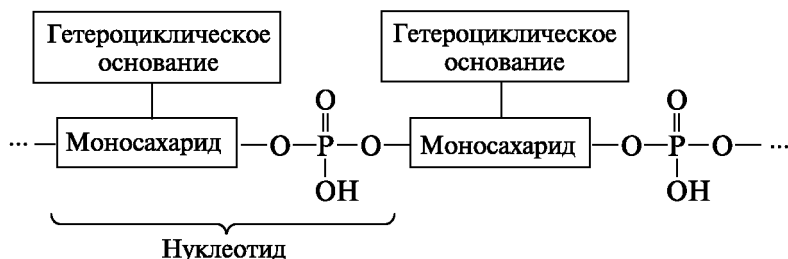
ноценность белкового питания. Белки пищи служат источником восстановления и обновления протоплазмы клеток, а также источником образования в организме ферментов и гормонов. Свою потребность в белках человек удовлетворяет за счет продуктов растительного и животного происхождения. Однако получение белка из растительных культур связано с большими затратами человеческого труда. Для удовлетворения потребностей человека в белковом питании необходим дальнейший подъем животноводства. А для этого необходимо обеспечить животноводство полноценными кормами. Эффективно и быстро решить проблему обогащения кормов белками можно путем их промышленного производства методом биосинтеза из углеводородов нефти.

Из микроорганизмов, питающихся парафиновыми углеводородами (начиная с додекана $C_{12}H_{26}$), можно выделить микробный дрожжевой белок, а также сумму аминокислот и ферментов. По составу незаменимых аминокислот, витаминов и микроэлементов кормовые дрожжи значительно превосходят растительные корма. Так, с каждым миллионом тонн дрожжей сельское хозяйство может получать до 250 тыс. т перевариваемого белка, около 4 тыс. т витаминов группы В и D. Введение в корм для птицы 1 т дрожжей позволяет получить дополнительно 1,5–2 т мяса.

Для удовлетворения потребности страны в кормовых дрожжах необходимо строить больше заводов по производству кормовых дрожжей непосредственно из гидролизатов древесины и очищенных парафинов нефти.

Одной из важнейших проблем, связанных с синтезом белка в живой клетке, является выяснение того, что заставляет аминокислоты, входящие в состав белка, соединяться между собой в последовательности, строго определенной для белка каждого типа, и каким образом информация о последовательности аминокислот воспроизводится в каждом новом поколении клеток. В настоящее время известно, что существуют вещества, содержащиеся в хромосомах клеточных ядер, ответственные за генетический контроль в растениях и животных.

Нуклеиновые кислоты — макромолекулярные соединения, построенные из остатков гетероциклических оснований, моносахаридов и ортофосфорной кислоты:



Звено, состоящее из гетероциклического основания, моносахарида и фосфорной кислоты, носит название *нуклеотид*, а фрагмент, включающий гетероциклическое основание и моносахарид, — *нуклеозид*.

Гетероциклические основания — белые твердые вещества, производные пурина и пиримидина.

В зависимости от природы нуклеозида различают рибо- и дезоксирибонуклеиновые кислоты.

Рибонуклеиновые кислоты (РНК) в качестве моносахарида содержат пентозу — D-рибозу $C_5H_{10}O_5$, а в качестве гетероциклических оснований — производные либо пурина, либо пиримидина: аденин, гуанин, цитозин и урацил.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК) в качестве моносахарида содержат альдегидную форму пентозы — 2-дезоксид-рибозу $C_5H_{10}O_4$, а в качестве гетероциклических оснований — аденин, гуанин, цитозин и тимин.

С помощью электронного микроскопа можно видеть, что ДНК построены из двух молекул, представляющих собой длинные цепи, каждая из которых обвивает другую таким образом, что возникает двойная спираль. Цепи удерживаются одна около другой водородными связями.

Таковы основные особенности структуры ДНК. Очевидно, что ДНК живых организмов разных видов не должны быть одинаковыми.

Установлено, что ДНК содержатся в хромосомах клеточных ядер, ответственных за генетический контроль у растений и животных.

Дезоксирибонуклеиновые кислоты служат источником информации для развития клетки, включая синтез необходимых ферментов, управляет синтезом белков из аминокислот.

Генетическая информация от ДНК передается РНК (непосредственно ДНК участия в синтезе белков не принимает, так как синтез происходит в цитоплазме, вне ядра клетки, где ДНК отсутствует).

Рибонуклеиновые кислоты отличаются от ДНК тем, что их молекулы обычно состоят из одной полинуклеотидной цепи; имеются РНК разных типов, выполняющие различные функции. Около 85 % клеточной РНК содержится в цитоплазме в виде особых частиц, называемых *рибосомами*, в которых главным образом и происходит синтез белка из аминокислот.

Предполагается, что аминокислоты под действием специального фермента соединяются с соответствующими фрагментами транспортной РНК и, наконец, помещаются на нужное место на РНК-матрице.

Однако пока не удалось проконтролировать процесс: сколько и когда должно быть синтезировано конкретного белка.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте строение белковых молекул. В чем различие между протеинами и протеидами?
2. Какие химические соединения используются в организме для синтеза белков?
3. Охарактеризуйте заменимые и незаменимые аминокислоты. Какие из них синтезируются только в живом организме?
4. Перечислите важнейшие химические свойства белка.
5. Какие качественные реакции доказывают наличие белка?
6. За счет чего происходит образование пептидной связи? Приведите пример получения трипептида.
7. Какими биологическими функциями обладают белки?
8. В чем сущность биосинтеза белка?
9. Какова роль белков в жизнедеятельности живого организма?
10. Каким путем решается проблема удовлетворения потребностей человека белками?

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Изучив главу, следует:

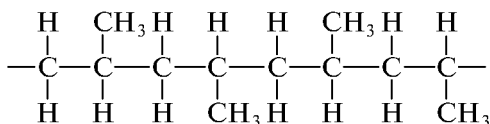
знать состав, строение и основные методы синтеза высокомолекулярных соединений;

уметь составлять уравнения реакций получения полимеров.

26.1. Понятие о полимерах

В гл. 23 — 25 были даны понятия о полимеризации и получении на основе этого процесса таких полимеров, как полиэтилен, бутадиеновый и хлоропреновый каучуки, фенолформальдегидная смола, полимеров на основе целлюлозы (искусственный шелк, взрывчатые вещества), белковых молекул и т. д.

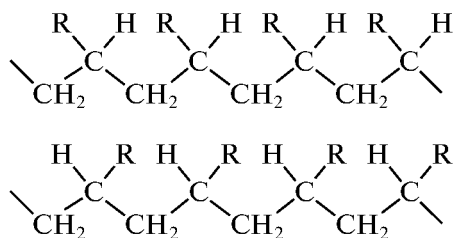
Полимеры представляют собой соединения, макромолекулы которых построены из повторяющихся структурных звеньев — молекул определенного состава, называемых *мономерами*. Число мономерных звеньев (обозначается буквой *n*) обычно велико и непостоянно, вследствие чего каждый полимер образован смесью макромолекул различной относительной молекулярной массы (от нескольких тысяч до многих миллионов). Обычно при полимеризации радикалы мономеров размещаются хаотически — такой полимер имеет *стереонерегулярную структуру*; например, полимеризация пропилена может образовать следующую структуру:



Стереонерегулярной эта структура называется потому, что радикалы $-\text{CH}_3$ размещены в ней хаотически — по одну и по другую стороны цепи.

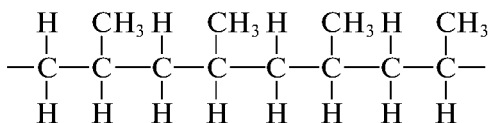
Если макромолекула состоит из одинаковых стереоизомеров (пространственных изомеров) или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи в определенной последовательности, полимеры называют *стереорегулярными*.

При стереоспецифической полимеризации могут получаться стереорегулярные полимеры двух типов с разным стереохимическим характером цепи:

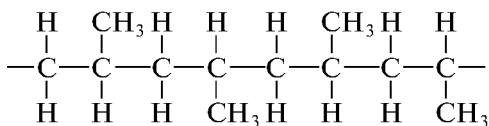


Одна цепь содержит только левые конфигурации, другая — только правые. За счет правильной кристаллической упаковки молекул такие полимеры обладают более высокой механической прочностью и высокой температурой размягчения. Так, прочность при растяжении стереорегулярного полипропилена достигает $350—410 \text{ кг/см}^2$, т.е. практически соответствует прочности стали.

Для полипропилена стереорегулярность обусловлена двумя вариантами строения углеродной цепи в макромолекуле. В одном случае метильные радикалы расположены только по одну сторону углеродной цепи:



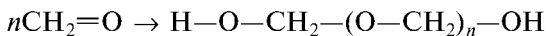
В другом случае метильные радикалы расположены по обе стороны углеродной цепи, но строго регулярно:



К числу стереорегулярных полимеров можно отнести, например, поливинилхлорид, бутадиеновый и изопреновый каучуки, а также природные полимеры, например натуральный каучук, целлюлозу и т.д.

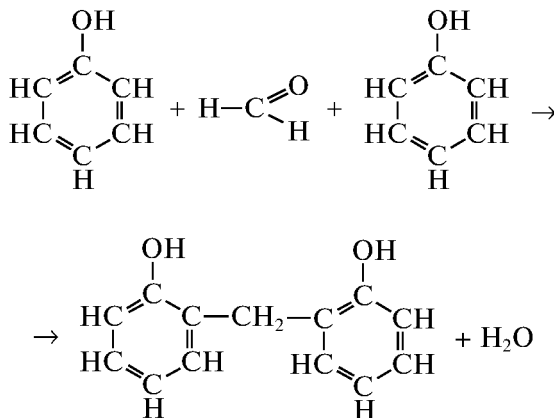
Для синтеза полимеров обычно используют реакции двух различных типов — полимеризации и поликонденсации. При протекании реакции *полимеризации* все молекулы мономера входят в состав полимера; при *поликонденсации* образование полимера сопровождается выделением молекул воды, аммиака, оксида углерода(IV) и т.д.

Так, альдегиды полимеризуются с образованием как линейных, так и циклических полимеров; например, формальдегид в водном растворе полимеризуется в твердый полимер с открытой цепью, называемый *параформальдегидом*:



Полимеры формальдегида с открытой цепью имеют большое значение в качестве пластических материалов, обладающих исключительной прочностью, легко формующихся.

Формальдегид участвует и в реакциях поликонденсации. Вспомним образование фенолформальдегидной смолы:

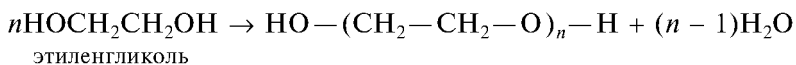


Далее образовавшийся продукт реагирует с другими молекулами формальдегида, а затем — с молекулами фенола и т.д. В результате этих реакций получают высокомолекулярное вещество — фенолформальдегидная смола и побочный продукт — вода.

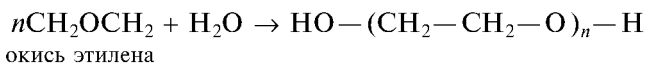
Добавляя различные наполнители (древесные опилки, отходы тканей, стеклянное волокно и т.д.) получают фенолопласты (карболит, волокнит, стеклопласт, текстолит).

Также путем полимеризации и поликонденсации можно получить полиэтиленгликоль:

- реакция поликонденсации



- реакция полимеризации



Из приведенных примеров видно, что образование полимеров происходит как за счет связывания мономерных молекул неуглеродными связями, так и за счет образования новых связей С—С. В настоящее время принято линейные высокомолекулярные соединения называть полимерами независимо от того, связаны мономеры углерод-углеродными или иными связями.

26.2. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения

Природные полимеры

Ранее уже говорилось о промышленном значении природных высокомолекулярных веществ, состоящих из мономерных звеньев одного типа, таких как целлюлоза, крахмал, натуральный каучук. Остановимся на других природных высокомолекулярных веществах, представляющих собой полимеры, таких как шерсть, шелк, коллаген (о дезоксирибонуклеиновой кислоте сказано выше).

Шелк представляет собой полипептид, состав которого зависит от вида вырабатывающих его шелковичных червей. Продукт, получаемый из коконов тутового шелкопряда, состоит главным образом из следующих аминокислот: глицина, α -аланина, α -серина и α -тирозина. Полипептидные цепи сформированы таким образом, что каждая цепь связана водородными связями с двумя соседними цепями. Нити, получаемые при размотке коконов, используют для выработки тканей.

Шерсть — волокно волосяного покрова коз, овец, верблюдов. Структура шерсти сложнее структуры шелка, так как шерсть содержит значительное количество цистеина, что приводит к образованию дисульфидных поперечных связей между пептидными цепями и влияет на механические свойства шерстяного волокна. Шерсть обладает высокой эластичностью, гигроскопичностью, теплозащитными свойствами и способностью уплотняться. Все эти свойства шерсти используют при выработке пряжи для различных тканей и войлочных изделий (шляп, валенок и др.)

Природными полимерами являются белки кожи и соединительных тканей. Такой белок носит название *коллаген* и состоит в основном из глицина, пролина и оксипролина. Соединительные ткани и кожа состоят из фибрилл шириной 20—100 нм, которые располагаются параллельно большой оси. Производство выделанной кожи связано прежде всего с образованием поперечных связей между молекулами белка (фибриллами); обычно для этого используют соли хрома(III). При длительном нагревании коллагена цепи рвутся.

Полимер растительного происхождения — *каучук натуральный* содержится в млечном соке (латексе) каучуконосных растений, произрастающих в тропических странах (Малайзия, Бразилия). Из латекса каучук выделяют коагуляцией с помощью муравьиной, щавелевой или уксусной кислоты. Основная часть натурального каучука — полиизопрен, белки и аминокислоты, соединения металлов переменной валентности (медь, марганец, железо). Каучук стоек к воде, но хорошо растворяется в органических растворителях (бензоле, толуоле, тетрахлорметане, сероуглероде и др.).

Процесс переработки каучука (как натурального, так и синтетического) таков. Полученный каучук вальцуют, многократно пропуская массу через вальцы с зубьями. В результате высокоупругий сырой каучук превращается в пластический материал, который можно смешать с порошкообразными наполнителями, в частности с серой, служащей для вулканизации, с ускорителями вулканизации и «наполнителями» — сажей (серые каучуки), оксидом кремния(II) (белые каучуки), сульфидом сурьмы(III) (красные каучуки). Из наполненного каучука формуют изделия (например, шины), которые вулканизуют при нагревании. В процессе вулканизации сера присоединяется по неопределенным связям молекул каучука, образуя «мостики» и «сшивая» линейные молекулы в практически бесконечные пространственные структуры.

При сшивании молекулярных цепей каучук теряет пластичность и приобретает упругие свойства.

Вулканизованный наполненный каучук называют *резиной*.

Если дисульфидные мостики редки, пространственная система частично сохраняет подвижность, а следовательно, и эластичность. Если дисульфидных мостиков много, система делается жесткой (*эбонит*). Кроме серы существуют и другие вулканизаторы, действующие по принципу сшивания молекул.

Наибольшее значение для производства синтетических каучуков имеют бутадиен-1,3, 2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Однородность полимеров зависит от способа их получения, в частности от использования катализаторов полимеризации.

Синтетический каучук, практически идентичный натуральному, добываемому из гевеи, получают из изопрена, используя катализатор металлический литий.

Волокна. Химические волокна подразделяют на искусственные и синтетические.

Искусственные волокна — химические волокна, получаемые из природных органических полимеров, сырьем для которых является целлюлоза древесины и хлопка. Из этого сырья получают вискозные, ацетатные, медноаммиачные волокна.

Белковые искусственные волокна получают из белков растительного и животного происхождения; производство таких волокон чрезвычайно мало, тогда как производство искусственных волокон составляет около 50 % от общего выпуска химических волокон.

Искусственные волокна выпускают в виде штапельного волокна, текстильной и кордовой нитей.

Вискозные волокна обладают хорошими гигиеническими свойствами, дешевизной и доступностью сырья. Ацетатное волокно имеет хороший внешний вид, не сминается. Кордовые нити обла-

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	Г Р У П П Ы									
		(1) I (11)	(2) II (12)	(13) III (3)	(14) IV (4)	(15) V (5)					
1	1	H 1,00794 ВОДОРОД									
2	2	Li 6,941 ЛИТИЙ	Be 9,012182 БЕРИЛЛИЙ	B 10,811 БОР	C 12,0107 УГЛЕРОД	N 14,00674 АЗОТ					
3	3	Na 22,989770 НАТРИЙ	Mg 24,3050 МАГНИЙ	Al 26,981538 АЛЮМИНИЙ	Si 28,0855 КРЕМНИЙ	P 30,97361 ФОСФОР					
4	4	K 39,0983 КАЛИЙ	Ca 40,078 КАЛЬЦИЙ	Sc 44,955910 СКАНДИЙ	Ti 47,867 ТИТАН	V 50,9416 ВАНАДИЙ					
	5	Zn 65,39 ЦИНК	Cu 63,546 МЕДЬ	Ga 69,723 ГАЛЛИЙ	Ge 72,61 германий	As 74,92160 мышьяк					
5	6	Rb 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 88,90585 ИТРИЙ	Zr 91,224 ЦИРКОНИЙ	Nb 92,90638 НИОБИЙ					
	7	Ag 107,8682 СЕРЕБРО	Cd 112,411 КАДМИЙ	In 114,818 ИНДИЙ	Sn 118,710 ОЛОВО	Sb 121,760 СУРЬМА					
6	8	Cs 132,90545 ЦЕЗИЙ	Ba 137,327 БАРИЙ	*La 138,9055 ЛАНТАН	Hf 178,49 ФАФНИЙ	Ta 180,9479 ТАНТАЛ					
	9	Au 196,96655 ЗОЛОТО	Hg 200,58 РУТУТЬ	Tl 204,3833 ТАЛЛИЙ	Pb 207,2 СВИНЕЦ	Bi 208,98038 ВИСМУТ					
7	10	Fr [223] ФРАНЦИЙ	Ra [226] РАДИЙ	**Ac [227] АКТИНИЙ	Rf [261] РЕЗЕРФОРДИЙ	Db [262] ДУБНИЙ					
	11	Rg [272] РЕНТГЕНИЙ									
ФОРМУЛА ВЫШЕГО ОКСИДА		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅					
ФОРМУЛА ЛЕТУЧЕГО ВОДОРОДНОГО СОЕДИНЕНИЯ					RH₄	RH₃					
* ЛАНТАНОИДЫ											
8	9	Ce 140,116 ЦЕРИЙ	Pr 140,9076 ПРАЗЕОДИМ	Nd 144,24 НЕОДИМ	Pm [145] ПРОМЕТИЙ	Sm 150,36 САМАРИЙ	Eu 151,964 ЕВРОПИЙ	Gd 157,25 ГАДОЛИНИЙ			
** АКТИНОИДЫ											
10	11	Th 232,0381 ТОРИЙ	Pa 231,0358 ПРОТАКТИНИЙ	U 238,028 УРАН	Np [237] НЕПТУНИЙ	Pu [244] ПУАТОНИЙ	Am [243] АМЕРИЦИЙ	Cm [247] КЮРИЙ			

ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В									
(16) VI (6)	(17) VII (7)	VIII (8)	VIII (9)	VIII (10)	VIII (18)				
	III							He 4,002602 ГЕЛИЙ	2 1s ² 2
O 8 15,9994 КИСЛОРОД	F 9 18,9984032 ФТОР							Ne 10 20,1797 НЕОН	2s ² 2p ⁶ 8
S 16 32,066 СЕРА	Cl 17 35,4527 ХЛОР							Ar 18 39,948 АРГОН	3s ² 3p ⁶ 8 2
Cr 24 51,9961 ХРОМ	Mn 25 54,938049 МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,845 ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,933200 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,6934 НИКЕЛЬ					
Se 34 78,96 СЕЛЕН	Br 35 79,904 БРОМ							Kr 36 83,80 КРИПТОН	4s ² 4p ⁶ 8 18 2
Mo 42 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 43 [98] ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 45 102,90550 РОДИЙ	Pd 46 106,42 ПАЛЛАДИЙ					
Te 52 127,60 ТЕЛЛУР	I 53 126,90447 ИОД							Xe 54 131,29 КСЕНОН	5s ² 5p ⁶ 8 18 18 2
W 74 183,84 ВОЛЬФРАМ	Re 75 186,207 РЕНИЙ	Os 76 190,23 ОСМИЙ	Ir 77 192,217 ИРИДИЙ	Pt 78 195,078 ПЛАТИНА					
Po 84 [209] ПОЛОНИЙ	At 85 [210] АСТАТ							Rn 86 [222] РАДОН	6s ² 6p ⁶ 8 18 32 18 2
Sg 106 [266] СИБЕРГИЙ	Bh 107 [264] БОРИЙ	Hs 108 [269] ГАССИЙ	Mt 109 [268] МЕЙТНЕРИЙ	Ds 110 [271] ДАРМШТАДИЙ					
116	117							118	
RO₃	R₂O₇	RO₄							
H₂R	HR								
Tb 65 158,9253 ТЕРБИЙ	Dy 66 162,50 ДИСПРОЗИЙ	Ho 67 164,9303 ГОЛЬМИЙ	Er 68 167,26 ЭРБИЙ	Tm 69 168,9342 ТУЛИЙ	Yb 70 173,04 ИТТЕРБИЙ	Lu 71 174,967 ЛЮТЕЦИЙ			
Bk 97 [247] БЕРКЛИЙ	Cf 98 [261] КАЛИФОРНИЙ	Es 99 [262] ЭЙНШТЕЙНИЙ	Fm 100 [267] ФЕРМИЙ	Md 101 [268] МЕНДЕЛЕВИЙ	No 102 [269] НОБЕЛИЙ	Lr 103 [262] ЛОУРЕНСИЙ			

Относительные молекулярные массы

Анион	K ⁺ (39)	Na ⁺ (23)	Ba ²⁺ (137)	Ca ²⁺ (40)	Mg ²⁺ (24)	Al ³⁺ (27)	Cr ³⁺ (52)	Fe ²⁺ (56)	Fe ³⁺ (56)
OH ⁻ (17)	56	40	171	74	58	78	103	90	107
Cl ⁻ (35,5)	74,5	58,5	208	111	95	133,5	158,5	127	102,5
S ²⁻ (32)	110	78	169	72	56	150	200	88	208
I ⁻ (127)	166	150	391	294	278	408	433	310	437
Br ⁻ (80)	119	103	297	200	184	267	292	216	296
SO ₃ ²⁻ (80)	158	126	217	120	104	294	344	136	352
SO ₄ ²⁻ (96)	174	142	233	136	120	342	392	152	400
PO ₄ ³⁻ (95)	212	164	601	310	262	122	147	358	151
CO ₃ ²⁻ (60)	138	106	197	100	84	234	284	116	292
SiO ₃ ²⁻ (76)	154	122	213	116	100	282	332	132	340
NO ₃ ⁻ (62)	101	85	261	164	148	213	238	180	242
H ₃ C ₂ O ₂ ⁻ (59)	98	82	255	158	142	204	229	174	233
O ²⁻ (16)	94	62	153	56	40	102	152	72	160

неорганических соединений (округленные)

Mn ²⁺ (55)	Zn ²⁺ (65)	Ag ⁺ (108)	Hg ²⁺ (201)	Hg ⁺ (201)	Cu ²⁺ (64)	Pb ²⁺ (207)	Bi ³⁺ (209)	Sn ²⁺ (119)	H ⁺ (1)	NH ₄ ⁺ (18)
89	99	125	235	218	98	214	260	153	18	35
126	136	143,5	272	230,5	135	278	315,5	190	36,5	53,5
87	97	248	233	434	96	239	514	151	34	68
309	319	235	455	328	318	461	590	373	128	145
215	225	188	361	281	224	367	449	279	81	98
135	145	296	281	482	144	287	658	199	82	116
151	161	312	297	498	160	303	706	215	98	132
355	385	419	793	698	382	811	304	547	98	149
115	125	276	261	462	124	267	598	179	62	96
131	141	292	277	478	140	283	646	195	78	112
179	189	170	325	263	188	331	395	243	63	80
173	183	167	319	260	182	325	386	237	60	77
71	81	232	217	418	80	223	466	135	—	—

Растворимость кислот, оснований и солей в воде*

Анион	Катион																				
	H ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		р	р	р ⁴	р	м	н	н	н	н	н	н	н	н	н	х	х	х	н	н	н
Cl ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	м	р	р
Br ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	н	м	р	р
I ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	х	р	р	р	р	н	н	м	м	м	х
S ²⁻	р↑	р	р	р	—	—	—	—	—	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
SO ₃ ²⁻	р↑	р	р	р	н	н	н	х	х	н	х	н	н	н	н	н	х	х	н	х	х
SO ₄ ²⁻	р	р	р	р	н	м	р	р	р	р	р	р	р	р	р	м	м	—	н	р	р
PO ₄ ³⁻	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
CO ₃ ²⁻	р↑	р	р	р	н	н	н	х	х	н	х	н	н	н	н	н	н	х	н	х	х
SiO ₃ ²⁻	н	р	р	х	н	н	—	—	—	—	—	—	—	—	—	х	х	х	—	—	—
NO ₃ ⁻	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—	р

*р — растворимое (более 1 г в 100 г воды) вещество; м — малорастворимое (от 0,01 до 1 г в 100 г воды); н — практически нерастворимое (менее 0,01 г в 100 г воды); «—» — вещество существует, но не может быть получено с помощью реакций обмена в водных растворах; х — вещество не существует; — — вещество выделяется в виде газа или распадается с выделением газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Астафьева Л. С. Экологическая химия : учеб. для студ. сред. проф. учеб. заведений / Л. С. Астафьева. — М. : Издательский центр «Академия», 2006.

Габриелян О. С. Практикум по общей, неорганической и органической химии : учеб. пособие для студ. сред. проф. учеб. заведений / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов, Н. М. Дорофеева. — М. : Издательский центр «Академия», 2007.

Габриелян О. С. Химия : учеб. для студ. сред. проф. учеб. заведений / О. С. Габриелян, И. Г. Остроумов. — 4-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2008.

Ерохин Ю. М. Сборник задач и упражнений по химии (с дидактическим материалом) : учеб. пособие для студ. сред. проф. учеб. заведений / Ю. М. Ерохин, В. И. Фролов. — 3-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2006.

Ерохин Ю. М. Тесты по химии / Е. М. Ерохин. — М. : Проспект, 2007.

Ерохин Ю. М. Химия в вопросах и ответах / Ю. М. Ерохин. — М. : Проспект, 2008.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
-------------------	---

РАЗДЕЛ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Основные понятия и законы химии	4
1.1. Основные понятия химии	4
1.2. Атомно-молекулярное учение	7
1.3. Законы химии	12
1.4. Основные классы неорганических соединений	15
Глава 2. Периодический закон и Периодическая система Д. И. Менделеева в свете учения о строении атома	32
2.1. История создания Периодической системы	32
2.2. Периодический закон Д. И. Менделеева	33
2.3. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	35
2.4. Строение атома. Развитие Периодического закона Д. И. Менделеева	37
Глава 3. Химическая связь. Строение вещества	47
3.1. Типы химической связи	47
3.2. Степень окисления	53
Глава 4. Окислительно-восстановительные реакции	56
4.1. Изменение свойств элементов в зависимости от строения их атомов	56
4.2. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Основные окислители и восстановители	62
Глава 5. Закономерности протекания химических реакций	65
5.1. Скорость химических реакций	65
5.2. Химическое равновесие	69
5.3. Энергетика химических реакций	72
Глава 6. Водные растворы и электролитическая диссоциация. Гидролиз солей. Концентрация растворов. Электролиз солей	76
6.1. Растворы. Концентрация растворов	76
6.2. Электролитическая диссоциация	84
6.3. Гидролиз солей	92
6.4. Электролиз	94

**РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
НЕМЕТАЛЛЫ**

Глава 7. Главная подгруппа VII группы	99
7.1. Общая характеристика	99
7.2. Водород	101
7.3. Хлор	105
7.4. Водородные соединения хлора	109
7.5. Кислородные соединения хлора	110
Глава 8. Главная подгруппа VI группы	114
8.1. Общая характеристика	114
8.2. Кислород	115
8.3. Вода (оксид водорода)	118
8.4. Сера	122
8.5. Водородные соединения серы	125
8.6. Кислородные соединения серы	128
Глава 9. Главная подгруппа V группы	138
9.1. Общая характеристика	138
9.2. Азот	140
9.3. Водородные соединения азота	142
9.4. Кислородные соединения азота	146
9.5. Фосфор	151
9.6. Соединения фосфора	154
Глава 10. Главная подгруппа IV группы	162
10.1. Общая характеристика	162
10.2. Углерод	164
10.3. Кислородные соединения углерода	167
10.4. Кремний	172
10.5. Соединения кремния	175

МЕТАЛЛЫ

Глава 11. Общая характеристика металлов	180
11.1. Общие свойства металлов	180
11.2. Коррозия металлов	189
Глава 12. Главная подгруппа I группы (щелочные металлы)	194
12.1. Общая характеристика	194
12.2. Натрий, калий и их соединения	196
Глава 13. Побочная подгруппа I группы	203
13.1. Общая характеристика	203
13.2. Медь и ее соединения	204

Глава 14. Главная подгруппа II группы (щелочноземельные металлы)	210
14.1. Общая характеристика	210
14.2. Кальций и его соединения	212
Глава 15. Побочная подгруппа II группы	219
15.1. Общая характеристика	219
15.2. Цинк и его соединения	221
Глава 16. Главная подгруппа III группы	226
16.1. Общая характеристика	226
16.2. Алюминий и его соединения	228
Глава 17. Побочная подгруппа III группы	236
17.1. Общая характеристика	236
17.2. Скандий и его соединения	239
Глава 18. Побочная подгруппа IV группы	243
18.1. Общая характеристика	243
18.2. Титан и его соединения	245
Глава 19. Побочная подгруппа V группы	248
19.1. Общая характеристика	248
19.2. Ванадий и его соединения	249
Глава 20. Побочная подгруппа VI группы	253
20.1. Общая характеристика	253
20.2. Хром и его соединения	256
Глава 21. Побочная подгруппа VII группы	262
21.1. Общая характеристика	262
21.2. Марганец и его соединения	263
Глава 22. Главная и побочная подгруппы VIII группы	270
22.1. Общая характеристика побочной подгруппы	270
22.2. Железо и его соединения	275
22.3. Общая характеристика главной подгруппы	284

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 23. Основные положения теории химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Углеводороды	286
23.1. Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова	286
23.2. Предельные углеводороды	289
23.3. Непредельные углеводороды	298
23.4. Ароматические углеводороды. Бензол	310
23.5. Природные источники углеводородов	317

Глава 24. Кислородсодержащие органические соединения	322
24.1. Спирты. Фенолы	322
24.2. Альдегиды и кетоны	331
24.3. Карбоновые кислоты	338
24.4. Сложные эфиры. Жиры	346
24.5. Углеводы	351
Глава 25. Азотсодержащие органические соединения	360
25.1. Амины	360
25.2. Аминокислоты	366
25.3. Белки	374
Глава 26. Синтетические высокомолекулярные соединения	379
26.1. Понятие о полимерах	379
26.2. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения	382
Приложения	386
Список литературы	391

Учебное издание

Ерохин Юрий Михайлович

Химия

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*

Технический редактор *Е. Ф. Коржуева*

Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*

Корректоры *Л. В. Гаврилина, А. П. Сизова*

Изд. № 118100468. Подписано в печать 28.11.2013. Формат 60×90/16.
Гарнитура «Таймс». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 25,0.
Тираж 2 000 экз. Заказ №

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1.

Тел./факс: (495)648-0507, 616-0029.

Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. АЕ51. Н 16476 от 05.04.2013.

Отпечатано в полном соответствии с качеством электронных носителей,
предоставленных издательством, в ОАО «Саратовский полиграфкомбинат».
410004, г. Саратов, ул. Чернышевского, 59. www.sarpk.ru