

ЕРЕМИН Вадим Владимирович — профессор химического факультета МГУ, доктор физико-математических наук, главный тренер национальной сборной России по химии.

РЫЖОВА Оксана Николаевна — доцент химического факультета МГУ, кандидат педагогических наук, секретарь экспертной комиссии Российского совета олимпиад школьников.

ДРОЗДОВ Андрей Анатольевич — доцент химического факультета МГУ, кандидат химических наук.

КАРПОВА Елена Владимировна — доцент химического факультета МГУ, кандидат химических наук, председатель предметной экзаменационной комиссии химического факультета МГУ, член методической комиссии Международной Менделеевской олимпиады по химии.

В. В. ЕРЕМИН
А. А. ДРОЗДОВ
Е. В. КАРПОВА
О. Н. РЫЖОВА

ХИМИЯ

Справочник содержит все темы, знание которых необходимо для углублённого изучения химии старшекласснику и абитуриенту. Теоретический материал за 8–11 классы изложен доступным и понятным языком, сопровождается наглядными таблицами и иллюстрациями. Издание поможет учащимся сформировать глубокое понимание предмета, усвоить сложные темы и самостоятельно подготовиться к олимпиадам, вступительным экзаменам и ЕГЭ по химии.

ISBN 978-5-04-111656-9



9 785041 116569 >

Учебное пособие по химии предназначено в первую очередь для тех, кто готовится поступать в химические и медицинские вузы. Оно будет полезно как при подготовке к ЕГЭ по химии, так как содержит все необходимые теоретические сведения, так и для ДВИ, поскольку соответствует программе для поступающих в МГУ. Обширный фактический материал к олимпиадам. Справочник отличается представленная в нём информация. Рекомендую это пособие всем школьникам и учителям и педагогам.

Гладилин Александр Кириллович — профессор Московского государственного университета, директор Университетской гимназии МГУ, доктор химических наук

ХИМИЯ

СПРАВОЧНИК
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ,
ОЛИМПИАДАМ
И ПОСТУПЛЕНИЮ В ВУЗ

В. В. ЕРЕМИН, А. А. ДРОЗДОВ,
Е. В. КАРПОВА, О. Н. РЫЖОВА

ХИМИЯ

СПРАВОЧНИК
ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ, ОЛИМПИАДАМ
И ПОСТУПЛЕНИЮ В ВУЗ



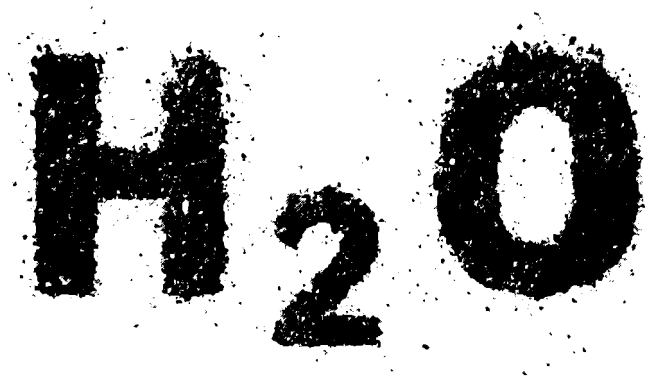
ВСЯ ТЕОРИЯ ШКОЛЬНОГО КУРСА
для старшеклассников и абитуриентов

В. В. ЕРЕМИН, А. А. ДРОЗДОВ,
Е. В. КАРПОВА, О. Н. РЫЖОВА

ХИМИЯ

СПРАВОЧНИК

ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ, ОЛИМПИАДАМ
И ПОСТУПЛЕНИЮ В ВУЗ



Москва

Об авторах:

В. В. Еремин — профессор химического факультета МГУ,
доктор физико-математических наук,
главный тренер национальной сборной России по химии
А. А. Дроздов — доцент химического факультета МГУ,
кандидат химических наук
Е. В. Карпова — доцент химического факультета МГУ,
кандидат химических наук,
председатель предметной экзаменационной комиссии
химического факультета МГУ,
член методической комиссии
Международной Менделеевской олимпиады по химии
О. Н. Рыжова — доцент химического факультета МГУ,
кандидат педагогических наук,
секретарь экспертной комиссии
Российского совета олимпиад школьников

Химия : справочник для подготовки к ЕГЭ, олимпиадам и поступ-
лению в вуз / В. В. Еремин, А. А. Дроздов, Е. В. Карпова, О. Н. Ры-
жова. — Москва : Эксмо, 2026. — 336 с. — (Полный справочник для
поступающих в вузы).

ISBN 978-5-04-111656-9

Справочник предназначен для углублённого изучения химии и адресован
старшеклассникам, абитуриентам и преподавателям химии в школе.

Теоретические сведения представлены в сжатой, концентрированной форме
и написаны простым, доступным языком.

Весь материал книги разделён на три большие части: общая химия, неорга-
ническая химия, органическая химия. В первой части рассмотрены теоретиче-
ские основы химии, начиная со стехиометрии и заканчивая химической термо-
динамикой и кинетикой. В двух других разделах разобраны химия важнейших
элементов и их соединений, а также свойства основных классов органических
веществ.

Издание поможет учащимся подготовиться к тестированиям, включая ЕГЭ,
олимпиадам и вступительным экзаменам (ДВИ). Книга будет также полезна
учителям и репетиторам при организации учебного процесса и подготовке учеб-
ных материалов.

УДК 373.5:54
ББК 24я721

ISBN 978-5-04-111656-9

© В. В. Еремин, А. А. Дроздов, Е. В. Карпова,
О. Н. Рыжова, 2026
© Оформление. ООО «Издательство «Эксмо», 2026

► ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемое справочное пособие написано преподавателями химического факультета Московского университета.

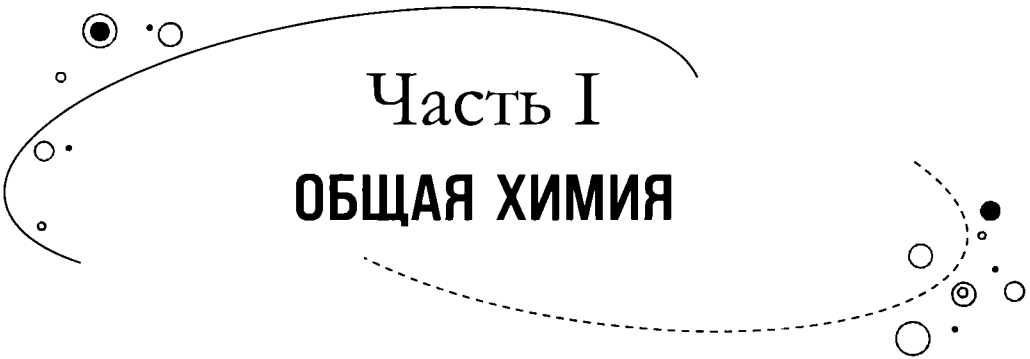
Весь материал разделён на три большие части: общая химия, неорганическая химия, органическая химия. В первой части рассмотрены теоретические основы химии, начиная со стехиометрии и заканчивая химической термодинамикой и кинетикой. Особое внимание уделено окислительно-восстановительным и кислотно-основным реакциям. В двух других разделах рассмотрены химия важнейших элементов и их соединений, а также основные классы органических веществ.

Уровень изложения материала доступен для большинства учащихся средней школы, при этом в каждой части есть и более сложные разделы, предназначенные для учащихся с хорошей базовой подготовкой. Справочное пособие не дублирует школьные учебники, а представляет материал в сжатой, концентрированной и многоуровневой форме.

Авторы имеют большой опыт участия в разнообразных испытаниях и аттестациях по химии, от тестовых до олимпиад высшего уровня, и поэтому хорошо понимают, какой именно материал необходим школьникам на том или ином уровне. Наша главная задача состояла в том, чтобы после изучения этого справочника вы стали лучше понимать химию.

Приятного и полезного чтения!

Авторы



Часть I

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. СТЕХИОМЕТРИЯ

► § 1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИЙ



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

Объекты исследования в химии — атомы, молекулы и всевозможные структуры, в которые атомы или молекулы могут объединяться, образуя связи друг с другом. Все эти объекты объединяют под общим названием «вещество».

Основные понятия химии — атом и молекула. Все вещества состоят из атомов, многие вещества состоят из молекул, молекулы состоят из атомов.

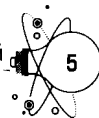
Атом — это наименьшая частица элемента в химических соединениях (определение 1860 года). Современное определение атома учитывает его строение.



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

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

Существуют разные виды атомов, отличающиеся зарядом ядра. Каждый вид атомов, характеризующийся определённым зарядом ядра, называют *химическим элементом*. Например, элемент водород включает атомы H, входящие в состав любых соединений (H_2O , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и т.д.). К 2026 году достоверно известны 118 элементов, из которых



около 90 существуют в природе, а остальные получены с помощью искусственных ядерных реакций. Каждый элемент имеет определённый символ, который происходит от латинского названия элемента. Атомы химических элементов взаимодействуют друг с другом и образуют молекулы.

Молекула — наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами (определение 1860 года). Современное определение:

Молекула — это электронейтральная частица, состоящая из двух или более атомов, соединённых между собой химическими связями.



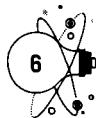
Вещество с точки зрения химии — это любая совокупность атомов (ионов) и молекул. *Вещества молекулярного строения* состоят из молекул. *Вещества немолекулярного строения* состоят из атомов или ионов, которые связаны друг с другом в бесконечные слои и каркасы. В этих веществах выделить отдельные молекулы нельзя, можно лишь определить наименьший повторяющийся фрагмент — его называют структурной, или формульной, единицей. Например, в металлическом железе структурной единицей является атом Fe, а в кварце — один атом кремния и два атома кислорода, т.е. SiO_2 . Примеров веществ немолекулярного строения достаточно много — это все металлы и сплавы, почти все соли, алмаз, графит, кварц.

Во многих случаях по свойствам вещества легко догадаться — построено оно из молекул или нет. Если вещество имеет молекулярное строение, то связи между отдельными молекулами в нём достаточно слабые. Поэтому такие вещества имеют низкие температуры плавления и кипения, часто легко летучи и имеют запах. Так, все газы и почти все жидкости состоят из молекул. Вещества немолекулярного строения обычно имеют высокие температуры плавления и кипения, так как все атомы или ионы в них прочно связаны друг с другом. При комнатной температуре они твёрдые, нелетучие и не имеют запаха.

Вещества бывают простые и сложные. *Простые вещества* состоят из атомов одного элемента. Простых веществ известно около 400. Многие элементы образуют несколько простых веществ, различающихся составом или строением. Это явление называют *аллотропией*, а соответствующие простые вещества — *аллотропными* модификациями, или аллотропными формами элемента.

Примеры аллотропных модификаций:

- элемент кислород O образует простые вещества кислород O_2 и озон O_3 ;
- элемент углерод C — простые вещества графит C, алмаз C, фуллерен C_{60} ;



- ▶ элемент сера S — простые вещества ромбическую серу S_8 , моноклинную серу S_8 ;
- ▶ элемент фосфор P — белый фосфор P_4 , чёрный фосфор P, красный фосфор P;
- ▶ элемент железо Fe — α -Fe, β -Fe, γ -Fe, δ -Fe; все эти модификации отличаются друг от друга кристаллической структурой и физическими свойствами.

Простые вещества подразделяют на металлы и неметаллы (схема 1.1).

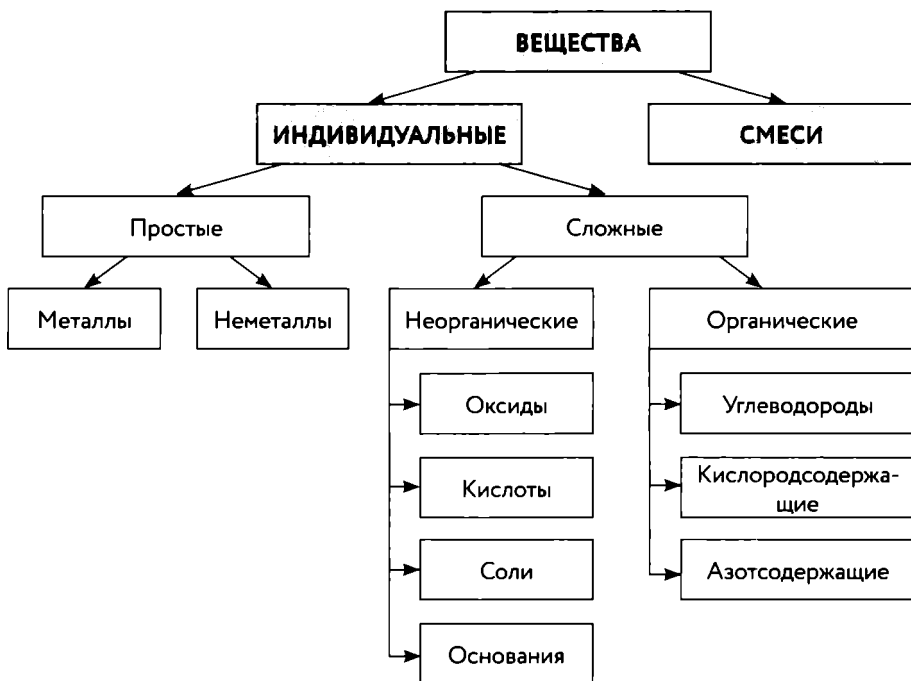
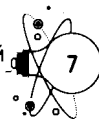


Схема 1.1. Общая классификация веществ

Сложные вещества, или химические соединения, состоят из атомов разных элементов, связанных между собой постоянными (стехиометрическими) соотношениями. Состав любого химического соединения описывается химической формулой. Примеры химических соединений: вода H_2O , серная кислота H_2SO_4 , глюкоза $C_6H_{12}O_6$. Состав веществ молекулярного строения не зависит от способа получения и является постоянным (закон постоянства состава).

Сложные вещества подразделяют на органические (углеводороды и их производные) и неорганические. И те и другие, в свою очередь, разделяют на определённые классы соединений (схема 1.1).



Вещества, состоящие из нескольких соединений, не связанных между собой определёнными соотношениями, называют *смесями*. Состав смесей не является постоянным. Примеры смесей: морская вода (смесь воды и растворённых в ней солей), воздух (смесь азота, кислорода, инертных газов (главным образом, аргона), углекислого газа и паров воды), бензин (смесь углеводородов).

Химическая реакция — это превращение одних веществ (реагентов) в другие вещества (продукты), отличающиеся от них составом и (или) строением.



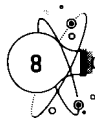
При химических реакциях атомы не изменяются и число атомов каждого элемента сохраняется.

Признаки химической реакции: выделение газа, образование осадка, изменение цвета, поглощение или выделение теплоты. В таблице 1.1 приведены способы классификации химических реакций по различным признакам.

Таблица 1.1

Классификация химических реакций

Признак	Типы реакций			
Состав веществ	Соединения $A + B = C$	Разложения $A = B + C$	Замещения $A + BC = AB + C$	Обмена $AB + CD = AC + BD$
Агрегатное состояние веществ	Гомогенные (протекают в одной фазе) $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$		Гетерогенные (протекают на границе раздела фаз) $4FeS(тв) + 7O_2(г) = 2Fe_2O_3(тв) + 4SO_2(г)$	
Изменение степени окисления элементов	Окислительно-восстановительные (с изменением степени окисления) $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$		Обменные (без изменения степени окисления) $KOH + HCl = KCl + H_2O$	
Обратимость	Обратимые $H_2 + S \rightleftharpoons H_2S$		Необратимые $AgNO_3 + NaCl = AgCl \downarrow + NaNO_3$	
Тепловой эффект	Экзотермические (с выделением теплоты) $C + O_2 = CO_2 + 393,5 \text{ кДж}$		Эндотермические (с поглощением теплоты) $N_2 + O_2 = 2NO - 182 \text{ кДж}$	

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

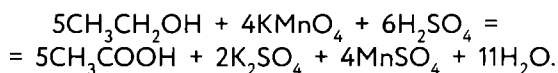
В уравнении химической реакции число атомов каждого элемента в левой и правой частях одинаково, что отражает закон сохранения массы веществ.

Химические реакции записывают с помощью уравнений и схем.

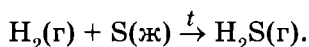
Уравнение химической реакции — запись реакции с помощью формул реагентов и продуктов с указанием их относительных количеств (в молях). Числа перед химическими формулами, которые указывают относительные количества веществ, называют *стехиометрическими коэффициентами*.

**ПРИМЕР**

Уравнение реакции окисления этанола подкисленным раствором перманганата калия:



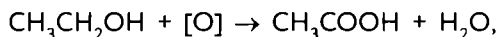
Иногда в уравнениях реакций указывают агрегатное состояние участников реакции, а над знаком равенства или стрелкой, связывающими левую и правую части уравнения, — условия проведения реакции (температура, давление, катализатор), например:



Если в записи химической реакции не указаны коэффициенты или приведены формулы не всех участников реакции, а только основных из них, то такую запись называют *схемой реакции*.

**ПРИМЕР**

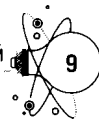
Схема реакции окисления этанола подкисленным раствором перманганата калия:



где символ $[\text{O}]$ — обозначение окислителя, т.е. перманганата калия.

Для количественных расчётов по химическим формулам и уравнениям химических реакций используют понятия количества вещества, а также абсолютной и относительной массы атомов и молекул.

Количества молекул и атомов, содержащиеся в веществах, очень велики, поэтому для измерения *количества вещества* ввели специальную единицу — моль.



Моль — это количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц этого вещества.



Число $6,02 \cdot 10^{23}$ называют *числом Авогадро*. Физическую величину $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ называют *постоянной Авогадро*.

Если образец содержит N частиц (молекул или формульных единиц) вещества, то количество вещества ν (в молях) в этом образце можно определить по формуле:

$$\nu = N / N_A.$$

Количество вещества — важная величина для химии. С её помощью можно определять массу, объём, число частиц вещества, она используется в расчётах по химическим формулам и уравнениям.

Из последнего уравнения следует, что количество вещества и число атомов или молекул прямо пропорциональны друг другу, причём коэффициент пропорциональности — один и тот же для всех веществ:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{N_2}{N_1}.$$

Это соотношение используется при расчётах состава смесей.

Массы атомов и молекул очень малы, поэтому их принято измерять в относительных единицах. В химии принята система измерения, основанная на массе атома углерода. *Атомная единица массы (а.е.м.)* равна $1/12$ массы атома углерода ^{12}C .

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

Эта единица связана с постоянной Авогадро:

$$1 \text{ а.е.м.} = 1 \text{ г/моль} / N_A.$$

Относительная атомная масса элемента A_r — безразмерная величина, равная отношению средней массы атома элемента к 1 а.е.м.

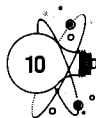
$$A_r = m(\text{атома}) / 1 \text{ а.е.м.}$$

Средняя масса атома рассчитывается с учётом распространённости атомов элемента с разной атомной массой в земной коре. *Абсолютная масса атома* равна относительной атомной массе, умноженной на 1 а.е.м.:

$$m(\text{атома}) = A_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

Относительная молекулярная масса M_r — безразмерная величина, равная отношению массы молекулы к 1 а.е.м.

$$M_r = m(\text{молекулы}) / 1 \text{ а.е.м.}$$

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Численные значения молярной массы M и относительной молекулярной массы M_r равны, однако первая величина имеет размерность $[M] = \text{г/моль}$, а вторая безразмерна:

$$M = M_r \cdot 1 \text{ г/моль.}$$

Например, относительная молекулярная масса воды: $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$, а молярная масса: $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}$.

Относительная молекулярная масса равна сумме относительных масс атомов, входящих в состав молекулы. *Абсолютная масса молекулы* равна относительной молекулярной массе, умноженной на 1 а.е.м.

$$m(\text{молекулы}) = M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.}$$

Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (обозначается M , измеряется в г/моль). Её определяют как отношение массы вещества (в г) к количеству вещества (в моль):

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

С помощью этой формулы можно найти количество вещества ν по его массе:

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

и, наоборот, зная количество вещества, найти массу:

$$m = \nu M.$$

► § 1.2. ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА И СПОСОБЫ ЕЁ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Химическая формула отражает состав или строение вещества (табл. 1.2).

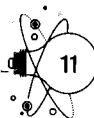


Молекулярная формула показывает число атомов каждого элемента в молекуле.

Она состоит из символов элементов и подстрочных индексов, указывающих число атомов данного элемента. Молекулярная формула описывает только вещества с молекулярным строением.



Эмпирическая (простейшая) формула показывает только простейшее соотношение между числом атомов разных элементов в веществе.



Для веществ немолекулярного строения эмпирическая формула описывает состав формульной единицы. Для веществ молекулярного строения молекулярная формула или совпадает с эмпирической, или кратна ей.

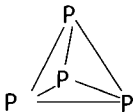
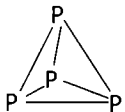
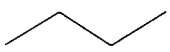
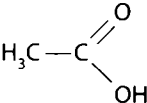
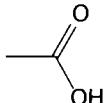
Структурная формула указывает порядок соединения атомов в молекуле и число связей между атомами.

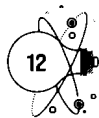


Структурные формулы пригодны только для описания веществ молекулярного строения и некоторых ионов. В органической химии часто используют сокращённые структурные (другое название — скелетные) формулы, в которых не показаны атомы углерода и связанные с ними атомы водорода. Они довольно компактны, но к ним нужно привыкнуть.

Таблица 1.2

Примеры химических формул

Название вещества	Формула			
	молекулярная	эмпирическая	структурная	сокращённая структурная
Белый фосфор	P_4	P		
Углекислый газ (оксид углерода(IV))	CO_2	CO_2	$O=C=O$	$O=C=O$
Пероксид водорода	H_2O_2	HO	$H-O-O-H$	$HO-OH$
Карбонат кальция	—	$CaCO_3$	—	—
Бутан	C_4H_{10}	C_2H_5	$\begin{array}{c} H_3C-CH_2- \\ -CH_2-CH_3 \end{array}$	
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	CH_2O		



Рассмотрим общие способы определения молекулярных формул.

Способ 1. По массовым долям элементов в веществе

Обозначим формулу вещества $A_x B_y C_z$. По определению отношение индексов равно отношению числа атомов элементов, а последнее — отношению числа молей атомов:

$$x : y : z = N(A) : N(B) : N(C) = \nu(A) : \nu(B) : \nu(C).$$

Используя связь количества вещества с массой, можно записать:

$$x : y : z = \frac{m(A)}{M(A)} : \frac{m(B)}{M(B)} : \frac{m(C)}{M(C)}.$$

Но массы элементов в соединении прямо пропорциональны их массовым долям, поэтому окончательно находим:

$$x : y : z = \frac{\omega(A)}{M(A)} : \frac{\omega(B)}{M(B)} : \frac{\omega(C)}{M(C)}.$$

В этой формуле массовые доли элементов можно брать как в процентах, так и в долях единицы. Использование данной формулы продемонстрировано в примере 1.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

По массовым долям можно определить только простейшую формулу. Для нахождения молекулярной формулы требуется дополнительная информация, например молярная масса.

Способ 2. По массовым долям элементов в веществе и молярной массе

Решение состоит из двух этапов.

1) По массовым долям найти простейшую формулу.

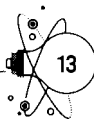
2) Найти молярную массу, соответствующую простейшей формуле. Отношение молярной массы вещества к молярной массе, соответствующей простейшей формуле, показывает, во сколько раз молекулярная формула больше простейшей.

Например, пусть молярная масса равна 78 г/моль, а простейшая формула вещества — CH . $M(\text{вещества}) / M(\text{CH}) = 78 / 13 = 6$. Молекулярная формула больше простейшей в 6 раз, т.е. C_6H_6 .

Более подробно этот способ представлен в примере 2.

Способ 3. По массе вещества и уравнению реакции

Этот способ применяется, если известны масса вещества и его обшая формула, например R_2O_7 или $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, но неизвестен конкретный элемент R или число атомов углерода n в гомологическом ряду. Тогда

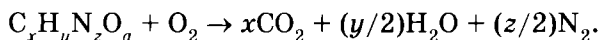


по уравнению реакции можно найти количество вещества, затем рассчитать его молярную массу $M = m / \nu$ и по ней найти молекулярную формулу.

Этот способ рассмотрен в примерах 3 и 4.

Способ 4. По продуктам сгорания

Этот способ применяется для определения состава органических веществ. Рассмотрим полное сгорание вещества состава $C_xH_yN_zO_a$. Продукты сгорания — углекислый газ, вода и азот. Составим схему сгорания с коэффициентами перед продуктами (коэффициент при O_2 не нужен):



Предположим, что мы знаем количества вещества продуктов (определили их по массе, объёму или уравнениям реакций), тогда по массам продуктов можно найти массы элементов — С, Н и N: $\nu(C) = \nu(CO_2)$, $\nu(H) = 2\nu(H_2O)$, $\nu(N) = 2\nu(N_2)$. Если в исходном веществе не было кислорода, то можно сразу найти простейшую формулу:

$$x : y : z = \nu(C) : \nu(H) : \nu(N).$$

Если же кислород имеется, то придётся найти массы элементов С, Н и N, затем найти массу и количество вещества элемента кислорода:

$$m(O) = m(C_xH_yN_zO_a) - m(C) - m(H) - m(N),$$

$$\nu(O) = m(O) / M(O)$$

и после этого определить простейшую формулу:

$$x : y : z : a = \nu(C) : \nu(H) : \nu(N) : \nu(O).$$

Этим способом можно определить только простейшую формулу, для молекулярной формулы необходима дополнительная информация.

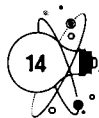
► § 1.3. ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ. УРАВНЕНИЯ РЕАКЦИЙ

Один из основных законов химии — *закон сохранения массы*. Он был сформулирован в виде философской концепции великим русским учёным Михаилом Васильевичем Ломоносовым (1711–1765) в 1748 году и подтверждён экспериментально им самим в 1756 году и независимо от него французским химиком А. Л. Лавуазье в 1789 году.

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



Закон сохранения массы подтверждает, что атомы являются неделимыми и при химических реакциях не изменяются. Молекулы при



реакции обмениваются атомами, но общее число атомов каждого вида не изменяется, и поэтому общая масса веществ в процессе реакции сохраняется.

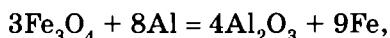
Неизменность числа атомов каждого вида в химических реакциях позволяет составлять химические уравнения, а последние можно использовать для расчёта массы или объёма продуктов реакции. Удобнее всего расчёты по химическим уравнениям проводить, используя количество вещества.

В основе расчётов по уравнениям реакции лежит следующий закон (основной закон химической стехиометрии):



Отношение количеств реагирующих веществ (в молях) равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

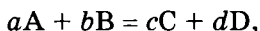
Например, для реакции алюмотермии, описываемой уравнением



количества веществ, участвующих в реакции, относятся как коэффициенты в уравнении:

$$\nu(\text{Fe}_3\text{O}_4) : \nu(\text{Al}) : \nu(\text{Al}_2\text{O}_3) : \nu(\text{Fe}) = 3 : 8 : 4 : 9.$$

В общем случае для реакции вида



где строчные буквы обозначают коэффициенты, а прописные — формулы веществ, количества веществ связаны соотношением:

$$\frac{\nu(\text{A})}{a} = \frac{\nu(\text{B})}{b} = \frac{\nu(\text{C})}{c} = \frac{\nu(\text{D})}{d}.$$



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Если даны массы нескольких реагентов, то расчёт масс остальных веществ ведут по тому из веществ, которое находится *в недостатке*, т.е. первым заканчивается в реакции.

Зная массу одного из участников реакции, можно найти его количество вещества по формуле $\nu = m / M$, затем по основному закону стехиометрии найти количества остальных веществ и их массы ($m = \nu \cdot M$). Если в реакции участвуют газы, то их объём также можно рассчитать по уравнению реакции через количество вещества (см. § 1.4).

Общая схема расчётов масс или объёмов продуктов через массы или объёмы исходных веществ представлена на схеме 1.2.

Для того чтобы определить, какой из реагентов находится в недостатке, сравнивают их количества, делённые на стехиометрические коэффициенты:

$$\frac{\nu(A)}{a} \vee \frac{\nu(B)}{b}.$$

ИСХОДНОЕ ВЕЩЕСТВО
(РЕАГЕНТ)

масса
 m_1

$\downarrow$

$\nu_1 = m_1 / M_1$

количество
вещества ν_1

уравнение
реакции

ИСХОДНОЕ ВЕЩЕСТВО
(РЕАГЕНТ)

масса
 m_2

$\uparrow$

$m_2 = \nu_2 M_2$

количество
вещества ν_2

$\uparrow$

$\nu_1 = V_1 / V_m$

объём
 V_1

$\downarrow$

$V_2 = \nu_2 V_m$

объём
 V_2

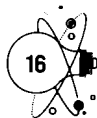
Схема 1.2. Расчёт масс или объёмов продуктов через массы или объёмы исходных веществ

Реагент, у которого это отношение наименьшее, израсходуется первым. Для расчёта по уравнению реакции надо использовать именно его количество вещества.

Количества веществ, которые точно соответствуют уравнению реакции, т.е. без избытка или недостатка, называют *стехиометрическими количествами*.

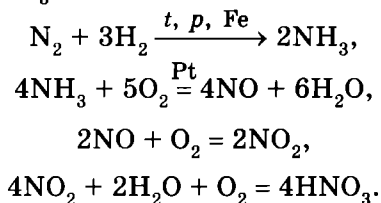
Некоторые реакции протекают не до конца. В таких случаях продуктов образуется меньше, чем рассчитано по уравнению реакции. Для характеристики полноты превращения используют специальную величину η — *выход продукта*, которая равна отношению реально полученного количества продукта к теоретически возможному, т.е. рассчитанному по уравнению реакции. Расчёт выхода можно проводить по количеству вещества продукта или по его массе:

$$\eta = \frac{\nu_{(\text{практ})}}{\nu_{(\text{теор})}} = \frac{m_{(\text{практ})}}{m_{(\text{теор})}}.$$

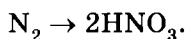


Выход продукта выражают в долях единицы или в процентах. Он не может превышать 1 (100%).

При решении некоторых задач для проведения расчёта не требуется анализировать все уравнения реакций. Например, чтобы ответить на вопрос, сколько граммов азотной кислоты теоретически возможно получить из 100 г азота, нет необходимости вести расчёт по каждому из уравнений в отдельности. Записав уравнения реакций, можно убедиться, что теоретически все атомы N без потерь из азота N_2 переходят в азотную кислоту HNO_3 :



Таким образом, из условия сохранения числа атомов азота получаем:



Следовательно, количество вещества азотной кислоты в два раза больше, чем количество вещества азота:

$$\nu(HNO_3) = 2\nu(N_2).$$

Дальнейший расчёт очевиден:

$$\nu(N_2) = m / M = 100 / 28 = 3,57 \text{ моль},$$

$$\nu(HNO_3) = 2 \cdot 3,57 = 7,14 \text{ моль},$$

$$m(HNO_3) = \nu \cdot M = 7,14 \cdot 63 = 450 \text{ г}.$$

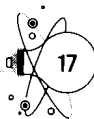
► § 1.4. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Многие химические реакции протекают в газовой фазе. Изучение этих реакций и проведение расчётов по уравнениям реакций облегчается тем, что все газы описываются одним и тем же уравнением — уравнением *Клапейрона — Менделеева* (уравнением состояния идеального газа), которое связывает температуру T , объём V и давление P газа:

$$PV = \nu RT$$

или

$$PV = (m / M) RT,$$



где ν — количество газа (в молях), $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — универсальная газовая постоянная, m — масса газа, M — его молярная масса.

Это уравнение позволяет найти количество вещества газа по его объёму:

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

или

$$\nu = V / V_m,$$

где

$V_m = RT / P$ — молярный объём газа.

При заданных температуре и давлении этот объём одинаков для всех газов независимо от их химической природы. При *нормальных условиях* (давление $P_0 = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ и температура $T_0 = 273,15 \text{ К} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$) молярный объём газов равен:

$$V_m = RT_0 / P_0 = 8,314 \cdot 273 / 101,3 = 22,4 \text{ л/моль}.$$

При комнатной температуре $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ К}$ и атмосферном давлении $P = 1 \text{ атм} = 101,3 \text{ кПа}$ молярный объём любого газа равен:

$$V_m = RT / P = 8,314 \cdot 298 / 101,3 = 24,4 \text{ л/моль}.$$

Следствия из уравнения Клапейрона — Менделеева называют **газовыми законами**.

1. Для постоянного количества газа ($\nu = \text{const}$) уравнение Клапейрона — Менделеева сводится к *объединённому газовому закону*:

$$PV / T = \text{const}.$$

Для одного моля газа постоянная в правой части уравнения равна *универсальной газовой постоянной*.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

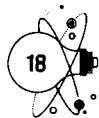
Закон Авогадро выполняется, только если объёмы газов измерены при одних и тех же условиях — температуре и давлении.

2. Для химии наиболее важное следствие уравнения состояния идеального газа — *закон Авогадро*:

В равных объёмах газов при заданных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Объёмы газов прямо пропорциональны их количествам:

$$V_1 / V_2 = \nu_1 / \nu_2.$$



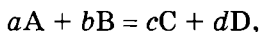


3. Объединение закона Авогадро и основного закона стехиометрии приводит к *закону объёмных отношений*, который можно выразить следующим образом:



В газовых реакциях отношение объёмов реагирующих веществ равно отношению соответствующих коэффициентов в уравнении реакции.

Для реакции вида



протекающей в газовой фазе, объёмы реагирующих веществ связаны соотношением:

$$\frac{V(A)}{a} = \frac{V(B)}{b} = \frac{V(C)}{c} = \frac{V(D)}{d}.$$

ЭТО ИНТЕРЕСНО

С помощью закона объёмных отношений впервые в химии были правильно определены формулы многих газообразных веществ, например H_2 , O_2 , N_2 , H_2O .

Это очень удобный закон. Он позволяет проводить расчёты по уравнениям реакций, не используя количества вещества.

4. С помощью закона Авогадро можно найти относительную плотность двух газов. Если имеются одинаковые объёмы (и, следовательно, одинаковые количества) двух газов — А и В, то отношение их плотностей равно отношению масс, которое при одинаковых количествах равно отношению молярных масс:

$$\frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{m(B)/V}{m(A)/V} = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{v \cdot M(B)}{v \cdot M(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Это отношение называют *относительной плотностью газа В по газу А*:

$$D_A(B) = \frac{\rho(B)}{\rho(A)} = \frac{M(B)}{M(A)}.$$

Абсолютную плотность газа можно найти с помощью уравнения Клапейрона — Менделеева:

$$\rho = m / V = PM / RT = (P / RT) \cdot M.$$

► § 1.5. СМЕСИ ВЕЩЕСТВ



Смеси — это вещества, состоящие из двух и более индивидуальных веществ. Однородные смеси называют *растворами*.

В отличие от индивидуальных веществ, смеси не обладают постоянным стехиометрическим составом и постоянными свойствами, на-

пример плотностью, температурами плавления и кипения, молярной массой. Свойства смеси зависят от её состава, т.е. от соотношения индивидуальных веществ в смеси.

Количественный состав смесей описывают с помощью безразмерных величин — долей:

массовая доля $\omega(A) = m(A) / (m(A) + m(B) + \dots)$,

молярная доля $\chi(A) = \nu(A) / (\nu(A) + \nu(B) + \dots)$,

объёмная доля (для газов) $\varphi(A) = V(A) / (V(A) + V(B) + \dots)$.

Для газов, согласно закону Авогадро, объёмная доля в смеси равна молярной доле: $\varphi = \chi$. Важное свойство долей состоит в том, что они не зависят от общего количества смеси. Так, например, объёмная доля кислорода в воздухе составляет 21% независимо от объёма воздуха.

Как и индивидуальные вещества, смеси можно характеризовать молярной массой. Её называют *средней молярной массой* и определяют как отношение общей массы смеси к общему количеству вещества:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_{\text{общ}}}{\nu_{\text{общ}}} = \frac{\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2}{\nu_1 + \nu_2} = \chi_1 M_1 + \chi_2 M_2,$$

где χ — молярная доля вещества в смеси.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Средняя молярная масса всегда больше, чем наименьшая из молярных масс компонентов смеси, и меньше, чем наибольшая молярная масса:

$$M_{\min} < M_{\text{ср}} < M_{\max}.$$

Обычно понятие средней молярной массы применяют к смесям газов, хотя его можно распространить на жидкие и твёрдые смеси. Зная среднюю молярную массу и молярные массы индивидуальных веществ, можно определить их доли и молярное соотношение в смеси.

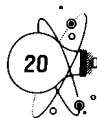
Для состава смеси двух газов справедливо «правило рычага». Предположим для определённости, что $M_1 < M_2$. Для определения молярных долей компонентов смеси χ_1 и χ_2 запишем два уравнения — одно для средней молярной массы:

$$M_{\text{ср}} = \chi_1 M_1 + \chi_2 M_2,$$

а второе — уравнение материального баланса: сумма молярных долей равна 1:

$$\chi_1 + \chi_2 = 1.$$

Из этих уравнений следуют выражения для молярных долей через известные значения M_1 , M_2 и $M_{\text{ср}}$:



$$\chi_1 = \frac{M_2 - M_{\text{ср}}}{M_2 - M_1},$$

$$\chi_2 = \frac{M_{\text{ср}} - M_1}{M_2 - M_1}.$$

Эти формулы можно наглядно представить так: если на числовой оси взять отрезок $[M_1, M_2]$ и разделить его на два отрезка значением $M_{\text{ср}}$, то мольная доля каждого вещества равна отношению противолежащего отрезка к длине полного отрезка (рис. 1.1). Это и есть правило рычага.

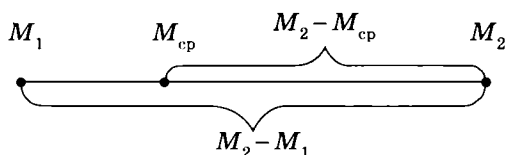


Рис. 1.1. Иллюстрация правила рычага

Зная среднюю молярную массу смеси двух газов, можно найти не только их доли, но и мольное отношение:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\chi_1}{\chi_2} = \frac{M_2 - M_{\text{ср}}}{M_{\text{ср}} - M_1}.$$

Для этой формулы также можно сформулировать *правило рычага*: отношение количеств двух газов в смеси равно отношению противолежащих отрезков, отсекаемых средним значением на отрезке $[M_1, M_2]$.

Мольная доля и мольное отношение — это родственные, но не тождественные величины. Зная одну, можно найти другую, и наоборот:

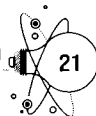
$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\chi_1}{1 - \chi_1}, \quad \chi_1 = \frac{\frac{v_1}{v_2}}{1 + \frac{v_1}{v_2}}.$$

Эти соотношения справедливы только для смесей из двух компонентов.

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

► § 2.1. ЯДРО АТОМА. ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

Атом — сложная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. В начале XX века была сформулирована простейшая модель атома — планетарная модель Резерфорда. Её основные положения:



1. В центре атома находится положительно заряженное ядро, занимающее ничтожную часть пространства внутри атома.

2. Весь положительный заряд и почти вся масса атома сосредоточены в его ядре.

3. Вокруг ядра двигаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра.

Ядро атома — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена основная часть массы атома. Радиус ядра в 100 тысяч раз меньше размера атома и примерно равен 10^{-13} см. Ядро состоит из элементарных частиц двух типов: *протонов* (их число обозначается Z) и *нейтронов* (их число обозначается N). Общее число протонов и нейтронов в ядре называют *массовым числом* A :

$$A = Z + N.$$

Массовое число — всегда целое. Оно примерно равно относительной атомной массе.

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

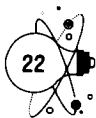
Частица	Открытие	Заряд		Масса	
		Кл	отн. ед.	г	а.е.м.
Электрон (e)	Дж. Дж. Томсон, 1897	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон (p)	Э. Резерфорд, 1920	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон (n)	Дж. Чедвик, 1932	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

Заряд ядра Z равен числу протонов в ядре и равен *атомному номеру* (порядковому номеру элемента в периодической таблице) (закон Г. Мозли, 1913).

Вид атомов, характеризующихся одним и тем же зарядом ядра, называют *химическим элементом*.



Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. В обозначении нуклидов порядковый номер элемента пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число — слева сверху: ${}^A_Z\text{X}$ (например, ${}^{16}_8\text{O}$). Названия нуклидов состоят из названия элемента и массового числа, например «фтор-19» или «углерод-14».

**ЭТО ИНТЕРЕСНО**

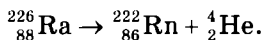
Неустойчивых радиоактивных изотопов известно более 3000.

Нуклиды с одинаковым Z , но различными A и N , называют *изотопами*. Изотопы — это атомы одного и того же химического элемента, имеющие разную массу (массовое число). Химические свойства изотопов практически одинаковы (за исключением изотопов водорода), некоторые физические свойства незначительно различаются. Обычно изотопы различных элементов не имеют специальных названий. Единственное исключение — водород, изотопы которого имеют свои химические символы и названия: ${}^1\text{H}$ — протий, ${}^2\text{D}$ — дейтерий, ${}^3\text{T}$ — тритий.

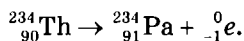
Многие ядра способны самопроизвольно превращаться в другие ядра — это явление называют *радиоактивностью*.

Основные виды радиоактивности ядер:

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

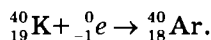


2. *β -Распад*. В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино: $n \rightarrow p + e + \bar{\nu}$. При β -распаде массовое число не изменяется ($A \rightarrow A$), поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1 ($Z \rightarrow Z + 1$), например:



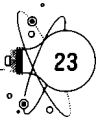
Некоторые ядра испытывают только α -распад, другие — только β -распад, а некоторые ядра могут одновременно испытывать и α -, и β -распад.

3. Реакцией, формально противоположной β -распаду, является *захват электрона* (К-захват). Некоторые ядра могут присоединять один из электронов с внутренней оболочки атома, при этом протон превращается в нейтрон: $p + e \rightarrow n$. Как и при β -распаде, массовое число нуклида не изменяется, а вот заряд уменьшается на 1 (ведь ядро присоединило частицу с зарядом -1), например:

**ЭТО ИНТЕРЕСНО**

Даже химические реакции не могут повлиять на скорость распада ядер.

4. *γ -распад*. Возбуждённое ядро испускает электромагнитное излучение с очень малой длиной волны и очень высокой частотой (γ -излучение), при этом энергия ядра уменьшается, а массовое число и заряд ядра остаются неизменными.



Скорости распада радиоактивных ядер сильно отличаются от одного изотопа к другому и совсем не зависят от внешних условий — температуры и давления.

Каждый радиоактивный элемент характеризуется *периодом полураспада* $T_{1/2}$, т.е. временем, за которое самопроизвольно распадается половина атомов исходного вещества. Так, для урана ^{238}U период полураспада $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет. Уран-238 распадается достаточно медленно. У другого изотопа урана ^{235}U период полураспада $T_{1/2} = 700$ млн лет, поэтому активность урана-235 выше, чем урана-238. Чем меньше период полураспада, тем быстрее протекает радиоактивный распад. Для разных нуклидов период полураспада может изменяться от 10^{-10} с до 10^{19} лет.

Зависимость количества распадающихся ядер от времени $N(t)$ описывается *уравнением радиоактивного распада*:

$$N(t) = N(0) \left(\frac{1}{2} \right)^{t/T_{1/2}},$$

где $N(0)$ — начальное количество ядер, $T_{1/2}$ — период полураспада. Аналогичное уравнение справедливо и для массы ядер, если заменить N на m .

Из уравнения радиоактивного распада следует, что за одинаковые промежутки времени распадаются равные доли радиоактивного вещества, например половина (рис. 2.1). За время $T_{1/2}$ распадается половина от исходного количества, за время $2T_{1/2}$ — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т.д.

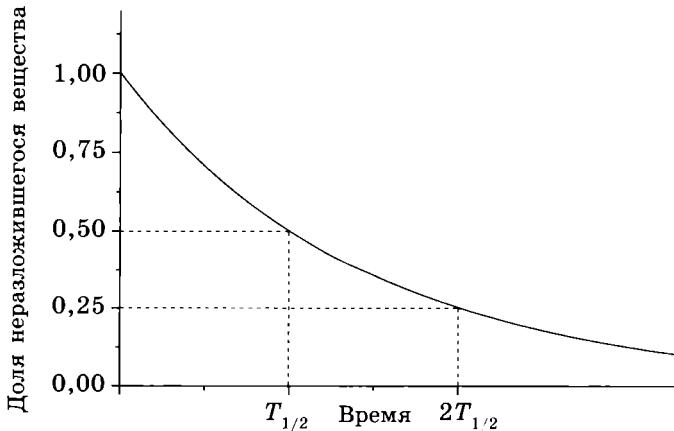
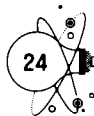


Рис. 2.1. Зависимость массы радиоактивного вещества от времени

Уравнение радиоактивного распада можно также записать в экспоненциальной форме:

$$N(t) = N(0)e^{-kt},$$

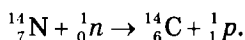


где $e = 2,718...$ — основание натуральных логарифмов, k — постоянная распада, которая характеризует его скорость: чем больше k , тем быстрее распадается вещество. Период полураспада связан с постоянной распада k соотношением:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Период полураспада — важнейшая характеристика любого нуклида, так как он ни от чего не зависит: температура, давление, химические реакции не способны его изменить. Для всех известных радионуклидов периоды полураспада измерены с высокой точностью.

Радионуклиды оказались незаменимы в определении возраста самых разнообразных объектов — исторических, археологических, астрономических. С их помощью учёные измерили возраст Земли, Луны, различных горных пород и исторических объектов на Земле. Определение возраста геологических объектов с помощью радиоактивных нуклидов называют *геохронологией*. Один из наиболее распространённых геохронологических методов — радиоуглеродный — основан на измерении содержания тяжёлого углерода $^{14}_6\text{C}$. Этот радиоактивный нуклид непрерывно образуется в верхних слоях земной атмосферы при бомбардировке атомов азота нейтронами, входящими в состав космических лучей:



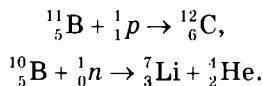
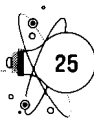
В форме оксида углерода(IV) тяжёлый углерод поглощается растениями в процессе фотосинтеза, а также попадает в организм животных, питающихся этими растениями. Там он распадается, испуская β -частицы, с периодом полураспада 5700 лет. Содержание углерода-14 в живых тканях постоянно, так как убыль тяжёлого углерода за счёт радиоактивного распада компенсируется его непрерывным поступлением в организм из окружающей среды. Когда же организм погибает, поглощение им тяжёлого углерода прекращается, а уже имеющийся $^{14}_6\text{C}$ распадается. Измеряя содержание радиоактивного углерода в исследуемом образце (путём подсчёта числа β -распадов в единицу времени), можно определить его возраст.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

В любых ядерных реакциях сумма массовых чисел (сумма верхних индексов) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (нижние индексы, которые часто не указываются).

Устойчивые нерадиоактивные ядра атомов могут вступать в *искусственные* ядерные реакции, которые происходят при столкновении ядер. Для осуществления искусственных превращений часто используют лёгкие частицы — протоны или нейтроны:



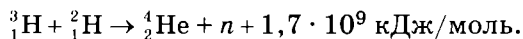
Выделяют два основных *типа ядерных реакций*: деление и синтез.

Деление ядер — ядерная реакция, которая состоит в расщеплении тяжёлых ядер на более лёгкие под действием нейтронов. Например, под действием медленных нейтронов ядро урана-235 ($Z = 92$) распадается на две части: ядра криптона ($Z = 36$) и бария ($Z = 56$). При этом выделяются несколько нейтронов, которые, в свою очередь, будут вызывать деление других ядер, и т.д. В результате число нейтронов после каждого акта деления будет увеличиваться в несколько раз, и начнётся цепная реакция, которая приведёт к выделению большого количества энергии.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

На реакциях деления ядер работают все атомные электростанции.

Ядерный синтез — реакция слияния лёгких ядер в более тяжёлые, сопровождающаяся выделением огромного количества энергии, например:



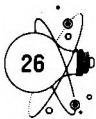
Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звёзд.

► § 2.2. ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА

В отличие от ядерных реакций, при химических реакциях ядра атомов не изменяются, поэтому химические свойства элементов полностью определяются свойствами электронов, т.е. строением *электронной оболочки* атома. Число электронов в атоме равно заряду ядра и порядковому номеру элемента. Движение электронов в атоме описывают с помощью квантовой механики, которая вводит понятие *орбиталей*. Каждый электрон в атоме находится на своей орбитали. Орбиталь — это часть электронного облака, создаваемого электронами при движении в атоме. Орбиталь характеризует область пространства, где чаще всего находится электрон.

Распределение электронов в атоме называют *электронной конфигурацией*. Её можно записывать двумя способами: 1) упрощённо, показывая только общее число электронов на каждом энергетическом уровне, или 2) подробно, характеризуя число электронов на каждой занятой орбитали.

Для того чтобы описать оба способа, необходимо ввести понятие *квантового числа*. Состояние каждого электрона и свойства его орбитали определяются квантовыми числами. Всего их пять. Первые три



характеризуют свойства орбитали, на которой находится электрон, два других — индивидуальные свойства электрона.

1. *Главное квантовое число n* определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня). Оно может принимать любые натуральные значения, начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Совокупность всех орбиталей с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*, или *оболочкой*. Уровень с номером n содержит n^2 орбиталей (максимальное число электронов — $2n^2$). Каждый уровень обозначают числом n или заглавной латинской буквой (K, L, M и дальше по алфавиту). Для первого уровня $n = 1$, его обозначают буквой K, для второго $n = 2$ (уровень L), для третьего $n = 3$ (уровень M) и т.д. Например, строение атома натрия может быть показано так: окружностью обозначено ядро, имеющее заряд $+11$, а дугами — энергетические уровни (рис. 2.2).

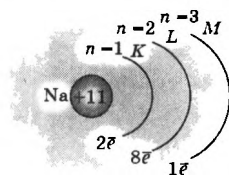


Рис. 2.2. Упрощённое строение атома натрия



У каждого элемента число энергетических уровней, на которых есть электроны, равно номеру периода в Периодической системе.

2. *Орбитальное (побочное) квантовое число l* характеризует форму электронной орбитали. При данном главном квантовом числе n , орбитальное квантовое число может принимать любые целые значения от 0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1,$$

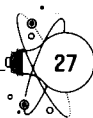
всего — n разных значений.

Орбитали с $l = 0$ называют s -орбиталями, $l = 1$ — p -орбиталями, $l = 2$ — d -орбиталями, $l = 3$ — f -орбиталями. Совокупность всех орбиталей с одинаковыми значениями n и l называют *подуровнем*, например $3s$ -подуровень, $4p$ -подуровень и т.д.

3. *Магнитное квантовое число m_l* характеризует ориентацию орбитали в пространстве. При заданном числе l оно может принимать любые целые значения $-l$ до $+l$, включая 0:

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l,$$

всего $(2l + 1)$ значений.



При $l = 0$ (s -орбитали) возможно единственное квантовое число m_l , $m_l = 0$. Следовательно, на любом s -подуровне есть только одна s -орбиталь. При $l = 1$ (p -орбитали) возможно три значения магнитного квантового числа: $m_l = -1, 0, +1$. Следовательно, каждый p -подуровень включает три p -орбитали. Аналогично, d -подуровни содержат по 5 d -орбиталей, а f -подуровни — по 7 орбиталей (рис. 2.2).

4. Спин S — собственный момент импульса электрона. Это — внутреннее свойство электрона, которое не связано с движением в пространстве. Спин всех электронов равен $S = 1/2$.

5. Магнитное спиновое число m_s — проекция спина на ось z . Она может иметь лишь два значения:

$$m_s = \pm 1/2.$$

Поскольку спин электрона S — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о четырёх квантовых числах — тех, которые могут принимать различные значения.

Распределение электронов в атоме по орбиталям называют *электронной конфигурацией атома*. Оно определяется тремя принципами.

1. **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовые числа были бы одинаковы. Хотя бы одно из квантовых чисел — n , l , m_l или m_s — должно у двух электронов быть разным. Если два электрона находятся на одной орбитали, то числа n , l и m_l у них одинаковы. Следовательно, электроны должны отличаться проекцией спина: один электрон имеет $m_s = +1/2$, другой — $m_s = -1/2$.

На каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

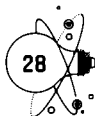
При графическом изображении электронной конфигурации орбитали обозначают квадратиками, а электроны на них — стрелочками: стрелка вверх соответствует $m_s = 1/2$, стрелка вниз — $m_s = -1/2$. Если на орбитали находится только один электрон, то его называют *неспаренным*.

2. **Принцип наименьшей энергии** определяет последовательность заполнения орбиталей электронами: при составлении электронной конфигурации атома или иона необходимо заполнять электронами свободные орбитали с наименьшей энергией. Атом с такой электронной конфигурацией находится в *основном электронном состоянии*.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

У многих элементов число валентных электронов равно номеру группы (в коротком варианте Периодической системы).



Для того чтобы применять этот принцип, надо знать относительные энергии орбиталей. В большинстве атомов и ионов энергия орбиталей увеличивается в ряду (рис. 2.3):

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

Электроны, находящиеся на внешнем энергетическом уровне, где они имеют наибольшую энергию, называют *валентными*. Именно валентные электроны главным образом определяют химические свойства элемента.

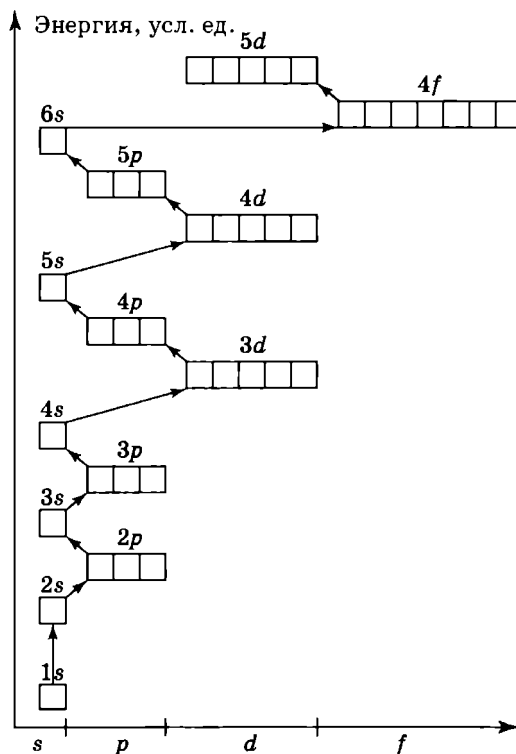
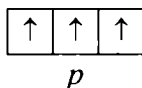
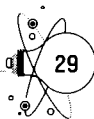


Рис. 2.3. Последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

3. Правило Хунда: в основном состоянии атом имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определённого подуровня. Например, если на *p*-подуровне находятся три электрона, то они должны занимать три разные орбитали:





Электронные конфигурации первых десяти элементов Периодической системы приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Электронные конфигурации атомов 1-го и 2-го периодов

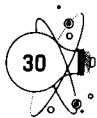
Атом	Орбитали			Электронная конфигурация
	1s	2s	2p	
H	$\uparrow$			$1s^1$
He	$\uparrow\downarrow$			$1s^2$
Li	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$		$1s^2 2s^1$
Be	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$		$1s^2 2s^2$
B	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^4$
F	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Ne	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$1s^2 2s^2 2p^6$

Легче всего получить возбуждённое состояние, переводя электрон с высшей заполненной орбитали на низшую свободную. Например, атом натрия в основном состоянии имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, а в первом возбуждённом — $1s^2 2s^2 2p^6 3p^1$, т.е. $3s$ -электрон, получив дополнительную энергию, перешёл на $3p$ -орбиталь, при этом распределение внутренних электронов не изменилось.

Электронные конфигурации положительных ионов (катионов) получают из электронных конфигураций атомов, отни-

ЭТО ИНТЕРЕСНО

В возбуждённых электронных состояниях атома электроны могут располагаться на любых энергетических уровнях и орбиталях. При этом выполняется только принцип Паули, а принцип наименьшей энергии нарушается, правило Хунда тоже перестаёт работать.



мая электроны с высших заполненных орбиталей. Электронные конфигурации отрицательных ионов (анионов) получают, добавляя электроны на низшие свободные орбитали атома.

► § 2.3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон — один из главных законов химии. Он был открыт Д.И. Менделеевым в 1869 году в результате обобщения известных к тому времени свойств элементов и их соединений. В современной формулировке он звучит так:



Свойства химических элементов, а также свойства образованных ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома.

Периодический закон лежит в основе *Периодической системы химических элементов* — способа классификации элементов, графически изображаемого в виде периодической таблицы. Существуют два варианта таблицы — короткий и длинный. Последний рекомендован Международным союзом химиков (ИЮПАК) для профессионального использования, а в отечественной системе химического образования традиционно используется короткий вариант. В этом варианте таблица состоит из семи периодов (десяти рядов) и восьми групп.

Период — совокупность элементов с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов, равным номеру периода. Номер периода равен числу занятых электронами энергетических уровней. Все элементы одного и того же периода имеют разную конфигурацию валентных электронов, но одинаковое число занятых энергетических уровней. Каждый период начинается щелочным металлом (первый период — водородом) и заканчивается инертным газом. Первый период содержит 2 элемента, 2-й и 3-й — по 8 (их называют малыми периодами), 4-й и 5-й — по 18, 6-й и 7-й — по 32. В малых периодах с увеличением порядкового номера увеличивается число валентных электронов на внешнем уровне и усиливаются неметаллические свойства элементов.

Группа — совокупность элементов с одинаковым числом валентных электронов, равным номеру группы. Каждая группа состоит из *главной* и *побочной* подгрупп. Элементы главных подгрупп имеют валентные *s*- и *p*-электроны. Элементы одной и той же главной подгруппы имеют одинаковое число валентных электронов и одинаковую их конфигурацию, но разное число заполненных энергетических уровней. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера усиливаются металлические свойства элементов.

Элементы побочных подгрупп (*переходные элементы*) имеют валентные s -, d - и f -электроны. Все элементы побочных подгрупп — металлы.

Химические свойства элементов и их соединений определяются строением электронной оболочки атома. Наибольшее значение имеет конфигурация внешнего энергетического уровня, на котором расположены *валентные электроны*. При увеличении заряда ядра увеличивается общее число электронов в атоме и периодически изменяется конфигурация валентных электронов, что приводит к периодическому изменению свойств элементов. Рассмотрим эти свойства и закономерности их изменения в малых периодах (1–3) и группах (главных подгруппах).

1. Радиус атома (рис. 2.4).

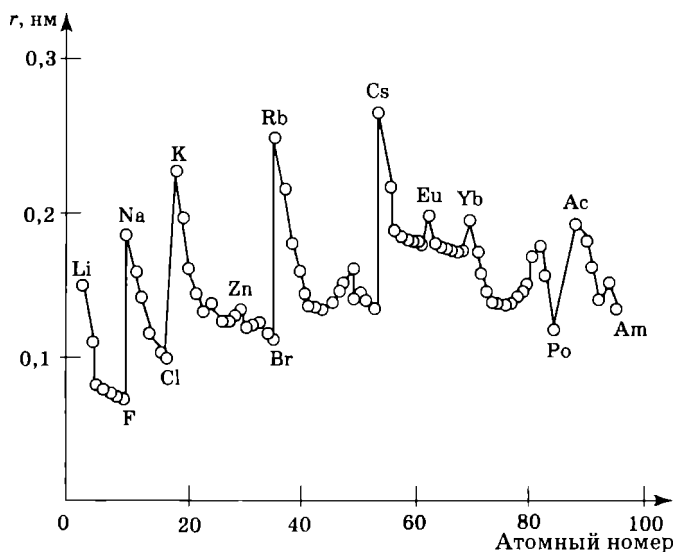


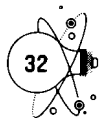
Рис. 2.4. Периодическая зависимость радиуса атома от порядкового номера элемента



ВАЖНО ЗНАТЬ!

При увеличении атомного номера: в периоде радиус элемента уменьшается, в группе — растёт.

При движении по периодической таблице по периоду слева направо увеличивается заряд ядра, и поэтому усиливается притяжение валентных электронов к ядру, что приводит к уменьшению радиуса атома. В каждом периоде наибольший радиус атома — у щелочного металла, наименьший — у галогена. Напротив, в любой группе при движении сверху вниз, т.е. при увеличении порядкового номера, радиус атома



увеличивается, так как растёт число заполненных электронами энергетических уровней. Самый маленький радиус среди всех элементов — у водорода, всего 0,037 нм.

2. *Потенциал (энергия) ионизации* — энергия, необходимая для отрыва от атома наиболее слабо связанного электрона: $X \rightarrow X^+ + e$. В периоде при движении слева направо свойства элементов меняются от типичных металлов до типичных неметаллов. Первые хорошо отдают электроны, вторые хорошо их принимают. Таким образом, потенциал ионизации увеличивается с ростом порядкового номера элемента в периоде. Наименьшие потенциалы ионизации у щелочных металлов, наибольшие — у инертных газов (рис. 2.5). В группе потенциал ионизации уменьшается, так как радиус атома увеличивается, и валентные электроны находятся дальше от ядра, поэтому их легче оторвать от атома.



Рис 2.5. Периодическая зависимость потенциала ионизации от порядкового номера элемента



ВАЖНО ЗНАТЬ!

При увеличении атомного номера электроотрицательность растёт в периоде и уменьшается в группе.

3. *Электроотрицательность* — способность атома притягивать к себе электронную пару химической связи (рис. 2.6). Самые большие значения электроотрицательности — у типичных неметаллов, поэтому электроотрицательность — синоним неметаллических свойств элемента.

Металлические свойства элементов меняются в направлении, противоположном электроотрицательности: они уменьшаются в периоде и усиливаются в группе.

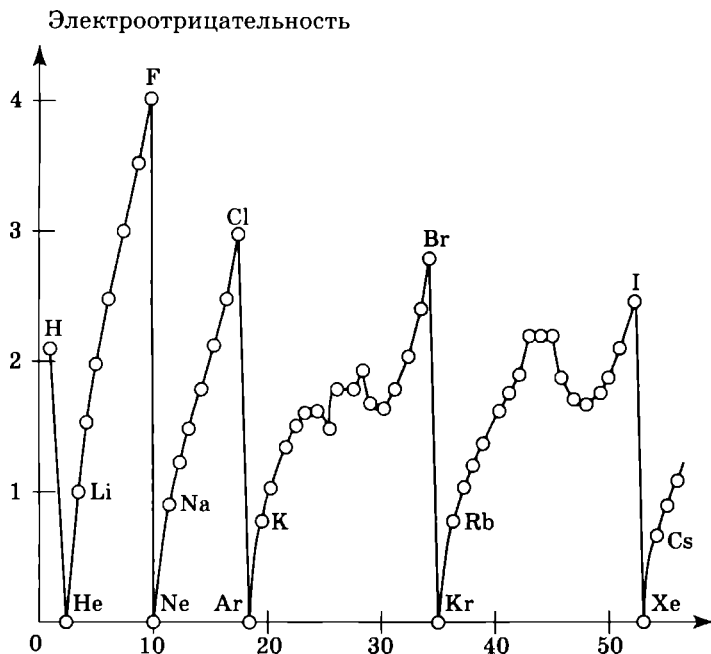


Рис. 2.6. Периодическая зависимость электроотрицательности элемента от порядкового номера элемента



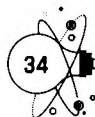
ВАЖНО ЗНАТЬ!

В периоде с увеличением порядкового номера элемента растёт его высшая степень окисления (которая, как правило, равна номеру группы) и высшая валентность в соединениях.

4. Валентность и степень окисления. Каждый период начинается щелочным металлом, который имеет единственную степень окисления +1 и валентность I в соединениях. Заканчивается любой период инертным газом, который не образует (или почти не образует) химических соединений, а перед инертным газом идёт галоген, который может иметь степень окисления +7 (кроме фтора) и валентность VII (также кроме фтора). Между ними степень окисления и высшая валентность закономерно увеличиваются.

В группе высшая степень окисления и высшая валентность элементов не изменяются (за исключением перехода от 2-го к 3-му периоду).

В периодах также при увеличении порядкового номера элемента закономерно изменяются и свойства соединений элементов, в первую очередь высших оксидов и гидроксидов. Металлам соответствуют основные оксиды и гидроксиды — основания, неметаллам — кислотные



оксиды и гидроксиды — кислоты. С увеличением порядкового номера элемента происходит усиление кислотных свойств высших оксидов и увеличение кислотного характера высших гидроксидов (схема 2.1).



Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
основный оксид	основный оксид	амфотерный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид	кислотный оксид
NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
сильное основание	слабое основание	амфотерный гидроксид	очень слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	очень сильная кислота

Схема 2.1. Изменение свойств высших оксидов и гидроксидов элементов 3-го периода

В группах при увеличении атомного номера основные свойства высших оксидов и гидроксидов усиливаются, что можно увидеть на примере IIА группы (схема 2.2).



BeO	амфотерный
MgO	основный
CaO	основный
SrO	основный
BaO	основный
RaO	основный

Схема 2.2. Изменение свойств оксидов IIА группы

Свойства соединений зависят не только от порядкового номера, но и от степени окисления элемента. Для элементов, у которых возможны несколько степеней окисления, также имеется периодическая зависимость:



С увеличением степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства высшего оксида и гидроксида и ослабевают основные свойства.

Хорошим примером служит марганец (схема 2.3).

MnO	Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃	Mn ₂ O ₇
+2	+3	+4	+6	+7
основный	амфотерный с преобладанием основных свойств	амфотерный с преобладанием кислот- ных свойств	кислотный	кислотный

Схема 2.3. Зависимость кислотно-основных свойств оксидов марганца от степени окисления

В заключение рассмотрим периодическое изменение свойств летучих водородных соединений. Рассмотрим 2-й период: CH₄ не обладает кислотными или основными свойствами, NH₃ — основание, вода — амфотерное соединение, HF — слабая кислота. Таким образом, наблюдается следующая закономерность:

В периоде слева направо ослабевают основные свойства летучего водородного соединения и усиливаются его кислотные свойства.

Такая же закономерность наблюдается и в группе: например, в подгруппе галогенов HF — слабая кислота, а HI — очень сильная.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ

► § 3.1. ВЕЩЕСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО И НЕМОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

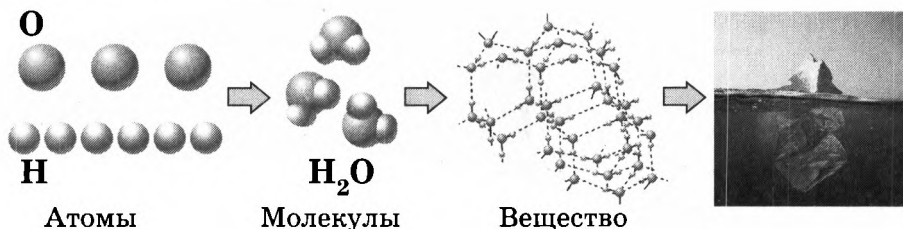
Все вещества состоят из атомов или образованных из них ионов. Во многих веществах атомы соединяются между собой в более крупные частицы, называемые молекулами. Каждая молекула образует отдельную частицу вещества, в которой атомы соединены между собой прочными связями. Такие связи называют химическими, они имеют электрическую природу.

Молекула — устойчивая электронейтральная частица, состоящая из двух или более связанных между собой атомов.

Про вещества, состоящие из молекул, говорят, что они имеют *молекулярное строение*. В других веществах атомы тоже соединены между собой, но химические связи между атомами образуют целую сеть, охва-

творяющую всё вещество. В этой сети нельзя выделить отдельные молекулы, поэтому такое строение называют немолекулярным (рис. 3.1).

Молекулярное строение



Немолекулярное строение

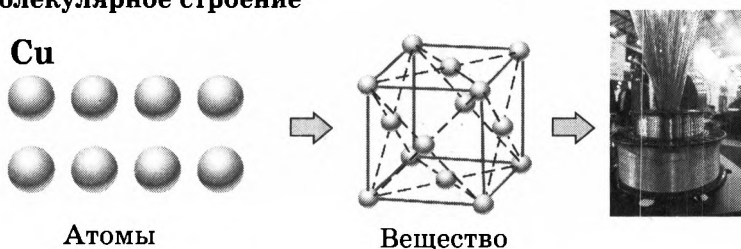


Рис. 3.1. Сравнение веществ молекулярного и немолекулярного строения

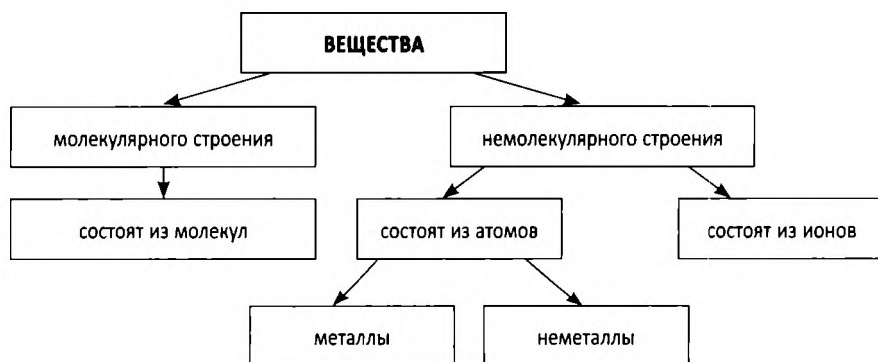


Схема 3.1. Классификация веществ по строению

Вещества *молекулярного строения* легко отличить. При обычных условиях они представляют собой газы, жидкости или летучие твёрдые вещества, которые плавятся уже при небольшом нагревании, многие имеют запах. Из молекул состоят воздух, вода, перекись водорода, природный газ, нефть, уксус, спирт, глицерин, иод, сахар, аспирин. Если говорить не об отдельных веществах, а о классах соединений, то все кислоты и почти все кислотные оксиды состоят из молекул. Большинство органических веществ также имеет молекулярное строение.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

Одно и то же вещество в различных кристаллических модификациях может иметь как молекулярное, так и немолекулярное строение. Примером служит оксид фосфора(V). В одной из кристаллических модификаций он состоит из молекул P_4O_{10} . Эта модификация активно взаимодействует с водой. Известны полимерные формы оксида фосфора(V), которые имеют слоистую структуру и состоят из тетраэдров PO_4 , связанных между собой через общие атомы кислорода. Эти формы химически менее активны, они имеют немолекулярное (атомное) строение.

Одно и то же вещество может иметь как молекулярное, так и немолекулярное строение в разных агрегатных состояниях. Например, оксид азота N_2O_5 в твёрдом виде состоит из ионных кристаллов, содержащих ионы NO_2^+ и NO_3^- , а в газовой фазе — из молекул N_2O_5 .

Вещества *немолекулярного строения* могут состоять из ионов или из атомов (схема 3.1). К первым относятся почти все соли и многие оксиды металлов. Вещества атомного строения могут быть разных классов — простые вещества (металлы, алмаз, красный фосфор), оксиды неметаллов (SiO_2 , B_2O_3), бинарные соединения неметаллов (BN, SiC).

Почти все вещества немолекулярного строения — твёрдые, зачастую тугоплавкие и практически не имеют запаха.

§ 3.2. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ И ЕЁ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вещества состоят из атомов, которые соединяются между собой посредством образования *химических связей*.

Химическая связь — взаимодействие атомов, осуществляемое путём обмена электронами или перехода электронов от одного атома к другому.

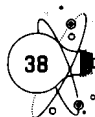
Энергия вещества всегда меньше суммы энергий отдельных частиц, из которых оно состоит.

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Главная движущая сила образования любой химической связи — уменьшение энергии.

В зависимости от того, как происходит взаимодействие атомов, различают следующие *виды химической связи*:

- ▶ ковалентная (внутримолекулярная);
- ▶ ионная;



- металлическая;
- ван-дер-ваальсова (межмолекулярная);
- водородная (межмолекулярная).

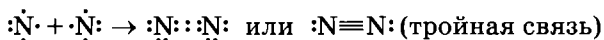
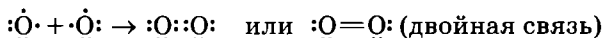
Ковалентная связь соединяет атомы в молекулах. Она реализуется путём образования общих электронных пар, принадлежащих обоим атомам. Общая пара электронов может быть получена двумя способами: 1) каждый из атомов отдаёт в общее пользование по одному электрону (обменный механизм); 2) один атом отдаёт в общее пользование два электрона, а другой — ни одного (донорно-акцепторный механизм). Процессы образования ковалентной связи из атомов изображают в виде схем, в которых электроны изображены точками.

1. *Обменный механизм.* При сближении атомов, содержащих неспаренные электроны, электронные оболочки атомов перекрываются между собой. При этом возникает общая пара электронов, одновременно принадлежащая обоим атомам. Каждый атом предоставляет в эту пару по одному неспаренному электрону. Например:



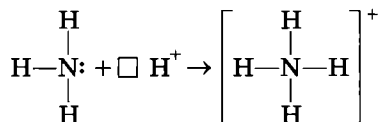
Общую пару электронов обозначают чёрточкой, которая символизирует химическую связь. В образующейся молекуле H_2 каждому атому водорода принадлежат два электрона — один свой и один от другого атома, т.е. эти атомы имеют такую же электронную конфигурацию, как и атом инертного газа гелия.

Два атома могут обобществить не одну, а две или три пары электронов. В этом случае говорят о двойной и тройной связях:



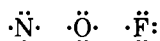
При образовании химической связи каждый атом стремится завершить внешний энергетический уровень и приобрести электронную конфигурацию инертного газа, отдавая или принимая электроны. Это утверждение называют *правилом октета*, так как у инертных газов 2-го и 3-го периодов на внешнем уровне — по 8 электронов ($ns^2 np^6$).

2. *Донорно-акцепторный механизм.* При образовании донорно-акцепторной ковалентной связи один атом (*донор*) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой атом (*акцептор*) предоставляет для этой пары свободную орбиталь. Пример — образование иона аммония (точками обозначена неподелённая пара электронов атома азота, пустым квадратиком — свободная $1s$ -орбиталь иона водорода):

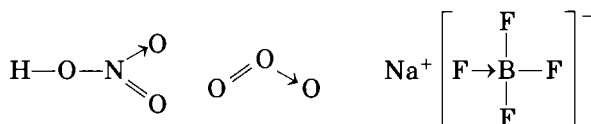


В ионе аммония каждый из четырёх атомов водорода связан с атомом азота общей электронной парой; три пары из четырёх образованы по обменному механизму, одна — по донорно-акцепторному. Все четыре связи Н—N, образованные по различным механизмам, равноценны.

В качестве доноров обычно выступают атомы с большим количеством электронов, имеющие неподелённые пары электронов, например азот, кислород, фтор:



Есть несколько характерных примеров частиц с донорно-акцепторной связью, которые надо запомнить: O_3 , NH_4^+ , CO , HNO_3 , BF_4^- , $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и все комплексные частицы. В структурных формулах донорно-акцепторную связь иногда изображают стрелкой от донора к акцептору:

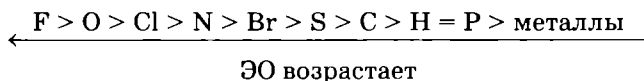


Характеристики ковалентной связи

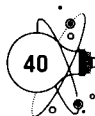
1. Полярность связи характеризует степень смещения общей электронной пары к одному из атомов. Ковалентную связь, образованную одинаковыми атомами, называют *неполярной*, а образованную разными атомами — *полярной*. Оценить, к какому из атомов смещена общая электронная пара, можно с помощью понятия электроотрицательности.

Электроотрицательность (ЭО) атома — его способность притягивать к себе валентные электроны других атомов.

Для количественного определения ЭО предложены несколько шкал, наибольшее признание из которых получила шкала относительных ЭО, разработанная Л. Полингом. Ряд электроотрицательностей важнейших элементов в порядке уменьшения имеет вид:



Самым электроотрицательным из всех элементов является фтор, на втором месте находится кислород, на третьем — хлор. Водород находится в центре ряда, между металлами и неметаллами. Активные металлы имеют самые низкие значения ЭО.

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Неполярная связь образуется только между атомами одного и того же элемента (исключение — O_3 , где связь между атомами кислорода — полярная).

Чем больше разность ЭО двух атомов, тем сильнее ковалентная связь смещена к одному из них (более электроотрицательному) и тем полярнее ковалентная связь.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

В ароматических системах порядок связи между атомами углерода — промежуточный между 1 и 2, такие связи называют «ароматическими» или «полуторными».

2. *Энергия связи* — энергия, необходимая для того, чтобы полностью разорвать связь и разделить молекулу на фрагменты. Энергия ковалентных связей обычно составляет 100–500 кДж/моль. Наибольшая энергия связи — в молекуле CO: 1076 кДж/моль. Чем больше перекрывание орбиталей атомов, тем больше энергия связи и тем прочнее химическая связь.

3. *Порядок (кратность) связи* — число электронных пар, участвующих в образовании связи. Для обычных ковалентных связей это число может быть равно 1, 2 или 3.

4. *Длина связи* — расстояние между ядрами атомов, образующих связь. Длина связи равна сумме радиусов связанных между собой атомов. Обычно она составляет 0,1–0,3 нм. Самая маленькая длина связи — в молекуле H_2 (0,074 нм).

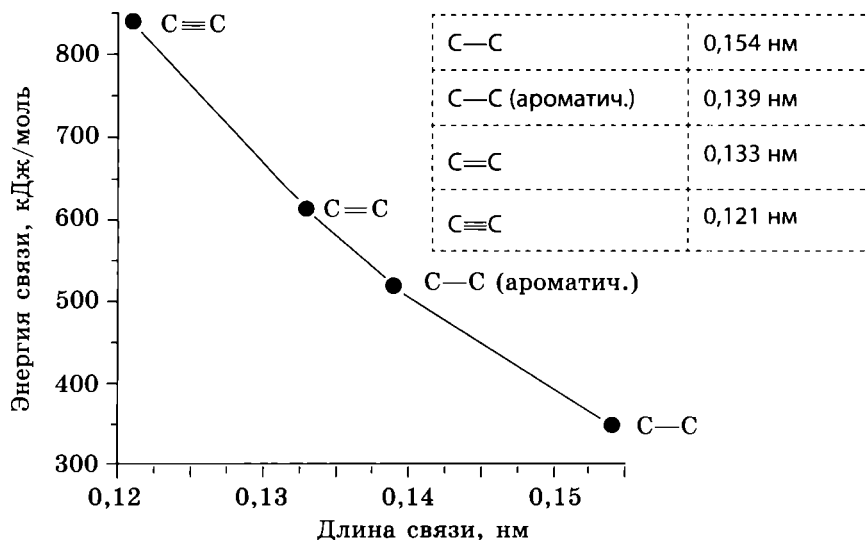


Рис. 3.2. Корреляция между длиной и энергией связи на примере связей между атомами углерода

Длина, энергия и кратность связи коррелируют между собой (рис. 3.2). Чем выше кратность связи, тем больше её энергия и тем меньше длина.

5. *Валентный угол (угол между связями)* — угол между линиями, соединяющими химически связанные атомы.

Валентные углы в различных молекулах могут принимать значения в диапазоне от 60° до 180° (табл. 3.1). Именно они определяют геометрическую форму молекулы, а длины связей влияют на её размеры.

В линейной молекуле, состоящей из трёх и более атомов, валентные углы равны 180° . Примеры линейных молекул: CO_2 , N_2O , HCN , C_2H_2 .

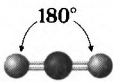
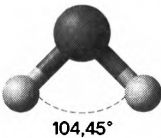
В трёхатомной молекуле ядра атомов могут образовать не линию, а треугольник. В этом случае говорят, что молекула имеет угловое строение. Примеры таких молекул: H_2O , SO_2 , NO_2 , O_3 . Значения валентного угла в них разные, но все они больше 90° и меньше 120° .

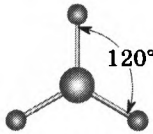
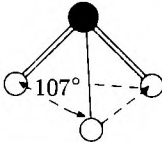
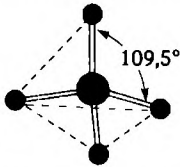
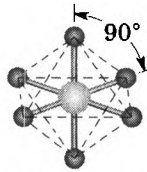
Четырёхатомные молекулы могут быть плоскими или объёмными. В первом случае возможна форма правильного треугольника с одним из атомов в центре, во втором — треугольной пирамиды (неправильного тетраэдра). Примеры плоских молекул: SO_3 , BF_3 , AlCl_3 , некоторые ионы также имеют плоскую геометрию: NO_3^- , CO_3^{2-} , CH_3^+ . Во всех этих частицах валентные углы равны 120° . Примеры молекул с геометрией неправильного тетраэдра: NH_3 , PCl_3 . Валентные углы в них меньше 120° , но больше 90° .

Форму правильного тетраэдра имеют высокосимметричные пятиатомные молекулы и молекулярные ионы: CH_4 , SiF_4 , NH_4^+ . В них один из атомов находится в центре тетраэдра, а все валентные углы имеют одно и то же значение: $109,5^\circ$. Разумеется, длина связи на форму молекулы не влияет. Это хорошо видно из простого примера: длины связей в CH_4 и SiF_4 отличаются почти в 1,5 раза (0,109 и 0,155 нм), а геометрия молекул — одинаковая.

Форму правильного октаэдра (квадратной бипирамиды) имеет молекула SF_6 , в ней все валентные углы — прямые.

Таблица 3.1

Геометрия молекулы	Формула	Модель молекулы
Линейная	CO_2	
Равнобедренный треугольник	H_2O	

Геометрия молекулы	Формула	Модель молекулы
Правильный треугольник	BF_3	
Треугольная пирамида (неправильный тетраэдр)	NH_3	
Правильный тетраэдр	CH_4	
Правильный октаэдр	SF_6	

Наличие у молекул определённой геометрической формы, которая определяется валентными углами и длинами связей, говорит о том, что ковалентные связи обладают свойством *направленности*. Другое свойство ковалентных связей — *насыщаемость*: один атом может образовывать только ограниченное число ковалентных связей (как правило, не больше 6).

Форму многих молекул можно предсказать на основании электронного строения молекулы. Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей, сокращённо — ОЭПВО (англ. VSEPR, valence shell electron pair repulsion), утверждает, что атомы в молекуле расположены таким образом, чтобы обеспечить максимальное удаление электронных пар друг от друга.

При максимальном удалении электронных пар обеспечивается их минимальное отталкивание и, следовательно, наименьшая энергия молекулы. Речь идёт только об отталкивании электронов, находящихся на внешнем уровне атома.

В молекуле или её фрагменте выбирается центральный атом, и рассматриваются его электронные пары — как неподелённые, так и обобществлённые, т.е. электроны химических связей. Электронные пары кратных связей рассматриваются как одна область повышенной электронной плотности.

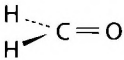
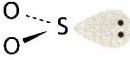
Рассмотрим простой пример — молекулу CO_2 . Центральный атом углерода делит с двумя атомами кислорода по две пары электронов. Эти пары максимально удалены друг от друга, если угол между связями составляет 180° , т.е. в линейной молекуле (табл. 3.2). При любом угловом расположении атомов отталкивание будет сильнее, поэтому такая геометрия не может быть равновесной.

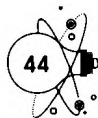
В случае трёх электронных пар у центрального атома наибольшее удаление реализуется в треугольнике, как, например, в BF_3 . Четыре электронные пары находятся дальше всего друг от друга в пирамиде, примеры — NH_3 (три пары химических связей и одна неподелённая пара атома азота) и NH_4^+ .

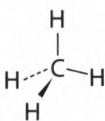
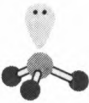
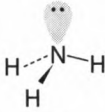
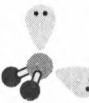
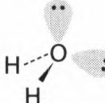
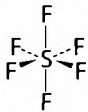
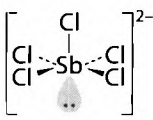
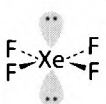
В общем случае теория отталкивания электронных пар позволяет определить геометрическое строение молекул типа AX_nE_m , где с центральным атомом А ковалентными связями соединены n атомов Х, и у атома А имеется также m неподелённых электронных пар (обозначены буквой Е). Общее число электронных пар $m + n$ составляет от 2 до 8. В таблице 3.2 показано, при каком расположении электронных пар атома достигается их максимальное удаление.

Таблица 3.2

**Геометрия молекул, содержащих 2, 3, 4 или 6
электронных пар (областей повышенной
электронной плотности) вокруг центрального атома**

Тип молекулы	Геометрия	Пример
AX_2	 линейная	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
AX_3	 треугольная  угловая	 
AX_2E		



Тип молекулы	Геометрия	Пример
AX_4	 тетраэдр	
AX_3E	 треугольная пирамида	
AX_2E_2	 угловая	
AX_6	 октаэдр	
AX_5E	 квадратная пирамида	
AX_4E_2	 квадрат	

Если электронные пары разные, например одни из них участвуют в химических связях, а другие являются неподелёнными, то симметричная форма молекулы может искажаться. Например, аммиак NH_3 принадлежит к типу AX_3E и имеет форму неправильной треугольной пирамиды.

Способность элемента образовывать химические связи характеризуется *валентностью*.



Валентность атома — число химических связей, образованных данным атомом с другими атомами в молекуле.

Под числом химических связей подразумевают число общих пар электронов. В структурной формуле вещества, где химические связи изображены чёрточками, число чёрточек, отходящих от данного атома, равно его валентности. Валентность всегда имеет положительное целое значение (от 1 до 8). Типичные валентности важнейших элементов полезно запомнить (табл. 3.3). У многих неметаллов высшая валентность совпадает с номером группы (исключения — элементы 2-го периода N, O, F).

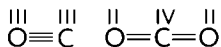
Таблица 3.3

Характерные валентности некоторых элементов-неметаллов

Элемент	Характерные валентности
H	I
B	III, IV
C	IV
N	III, IV
O	II
F	I
Si	IV
P	III, V
S	II, IV, VI
Cl	I, III, V, VII

ПРИМЕР

Атом кислорода в оксидах углерода CO и CO₂ имеет валентность III и II соответственно. Атом углерода в этих молекулах имеет валентность III и IV:

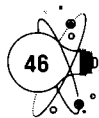


Приведённое выше определение валентности применимо только к соединениям с ковалентными связями или к молекулам в газовой фазе.

Степень окисления атома — это формальный заряд, который имеет атом в молекуле, если считать, что ковалентные полярные связи имеют ионный характер.



При расчёте степени окисления предполагают, что каждая ковалентная связь, смещённая к данному атому, даёт вклад -1 в степень окисления, а связь, смещённая от него, даёт вклад $+1$. Неполарная ковалентная связь между одинаковыми атомами даёт нулевой вклад. Степень окисления — это целая величина; она может быть положительной, отрицательной или нулевой.



Существует несколько простых правил для определения степеней окисления.

1. Степень окисления элемента в простом веществе равна 0.
2. Фтор — самый электроотрицательный элемент, он может только принимать электроны. Степень окисления фтора во всех соединениях равна -1 .
3. Кислород — самый электроотрицательный после фтора элемент. Степень окисления кислорода во всех соединениях, кроме OF_2 и перекисных соединений, равна -2 .
4. Степень окисления водорода равна $+1$, если в соединении есть хотя бы один неметалл; -1 в соединениях с металлами (гидридах); 0 в H_2 .
5. Степень окисления металлов всегда положительна (кроме простых веществ). Степень окисления металлов главных подгрупп, как правило, равна номеру группы. Степень окисления металлов побочных подгрупп всегда может принимать несколько значений.
6. Максимальная положительная степень окисления равна номеру группы (исключения — Cu^{+2} , Au^{+3}). Минимальная степень окисления равна: а) 0 для металлов; б) номер группы минус 8 для неметаллов.
7. Сумма степеней окисления атомов в молекуле (ионе) равна 0 (заряду иона).

Характерные степени окисления важнейших металлов и неметаллов перечислены в приложении 5.

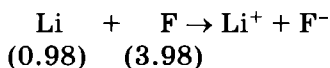


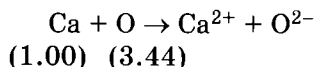
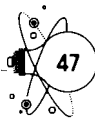
ВАЖНО ЗНАТЬ!

В некоторых случаях степень окисления совпадает с валентностью, например для углерода в CO_2 , однако стоит запомнить, что в общем случае это — разные понятия.

► § 3.3. ИОННАЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ Твёрдых веществ

Ионная связь образуется при взаимодействии атомов, сильно отличающихся по электроотрицательности: один атом легко отдаёт электрон, второй его легко принимает. К первым относятся атомы наиболее активных металлов IА и IIА групп, ко вторым — самые активные неметаллы, галогены (группа VIIА) и халькогены (группа VIA). При образовании ионной связи происходит полный перенос одного или нескольких электронов от металла к неметаллу и атомы превращаются в ионы — положительный (катион) и отрицательный (анион):





Под символами элементов в скобках указаны значения электроотрицательностей (ЭО) по шкале Полинга. Условно считается, что связь ионная, если разность ЭО двух атомов превышает 2.

Ионную связь рассматривают как предельный случай ковалентной связи, при котором пара электронов связи полностью смещена к неметаллу.

Ионная связь — электростатическое притяжение между ионами, образованными путём полного смещения электронной пары к одному из атомов.

Поскольку ионами могут быть не только атомы, но и группы атомов (NH_4^+ , ClO_3^-), то можно дать более общее определение ионной связи:

Ионная связь — электростатическое притяжение между противоположно заряженными ионами в кристаллической структуре ионного соединения.

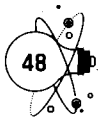
Из определения следует, что в твёрдом веществе любой положительный ион образует связи со всеми отрицательными ионами, и наоборот. Число таких связей огромно, практически бесконечно. Это означает, что ионная связь, в отличие от ковалентной, не обладает направленностью и ненасыщаемы. Другими словами, понятия «длина связи», «валентный угол», «валентность» к ионной связи неприменимы.

В то же время в ионных соединениях ковалентная связь возможна, если хотя бы один из ионов состоит из двух и более атомов. К таким сложным ионам, в которых реализуются ковалентные связи, все эти понятия применимы. Так, например, в ионе аммония NH_4^+ валентный угол составляет $109,5^\circ$, длина связи N—H равна $0,103$ нм, атом азота имеет валентность IV, а атом водорода — валентность I.

Понятие «энергия связи» по отношению к самой ионной связи не употребляют, так как энергия кулоновского притяжения зависит от расстояния между ионами. Вместо этого говорят об «энергии кристаллической решётки», т.е. об энергии всего кристалла в целом.

Вещества с ионным типом связи обычно представляют собой кристаллы, которые состоят из огромного числа ионов. В этих кристаллах ионы расположены так, что каждый положительный ион окружён несколькими отрицательными, а каждый отрицательный ион — несколькими положительными. В ионных соединениях нет отдельных молекул: весь кристалл представляет собой одну-единственную гигантскую молекулу. Формула ионного соединения описывает состав формульной единицы и показывает относительное количество положительных и отрицательных ионов.

Поскольку число ионных связей в кристаллических веществах огромно, то все ионы в кристалле оказываются прочно связанными друг с другом. Поэтому подавляющее большинство ионных соедине-



ний при комнатной температуре являются твёрдыми (исключение — небольшое число ионных жидкостей). Многие из них плавятся и кипят лишь при сильном нагревании. Например, температура плавления поваренной соли NaCl равна $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рекордсменом по тугоплавкости среди ионных соединений является оксид магния, MgO , который плавится при $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и кипит при $3600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ионы в кристаллах неподвижны, поэтому ионные вещества в твёрдом состоянии не проводят электрический ток. Однако в расплаве ионы приобретают подвижность, поэтому жидкие вещества с ионным типом связи являются электролитами и обладают электрической проводимостью.

Металлическая связь — это связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счёт общих электронов, свободно перемещающихся по кристаллу. Валентные электроны атомов металлов достаточно слабо связаны с ядрами атомов и могут легко отрываться от них. В результате в кристаллической решётке металла некоторые атомы теряют свои электроны, образуя положительно заряженные ионы и свободные электроны (так называемый «электронный газ»). Как следствие, любой металл образован из положительных ионов, составляющих кристаллическую структуру. Связь между этими ионами осуществляется за счёт большого количества электронов, сравнительно свободно перемещающихся в поле положительных частиц. Металлическая связь, как и ионная, отличается ненаправленностью, так как валентные электроны распределены по кристаллу равномерно. Наличие «электронного газа» обуславливает характерные свойства металлов — электро- и теплопроводность.

Все металлы (кроме ртути) и подавляющее большинство ионных соединений при обычных условиях представляют собой кристаллические твёрдые вещества.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Для описания строения кристаллического вещества достаточно охарактеризовать его элементарную ячейку.

В любом кристалле составляющие его частицы расположены строго регулярно и образуют так называемую *периодическую структуру*. Это означает, что кристалл состоит из огромного числа повторяющихся фрагментов. Минимальный из таких фрагментов называют *элементарной ячейкой*. Примеры элементарных ячеек для кристаллов различного строения приведены на рисунке 3.3. Кристаллические структуры твёрдых веществ образованы атомами, молекулами или ионами. В кристаллах атомного строения частицы связаны между собой ковалентными (неметаллы) или металлическими (металлы) связями. В ионных кристаллах реализуются ионные связи, а молекулярные кристаллы образуются за счёт межмолекулярных взаимодействий.

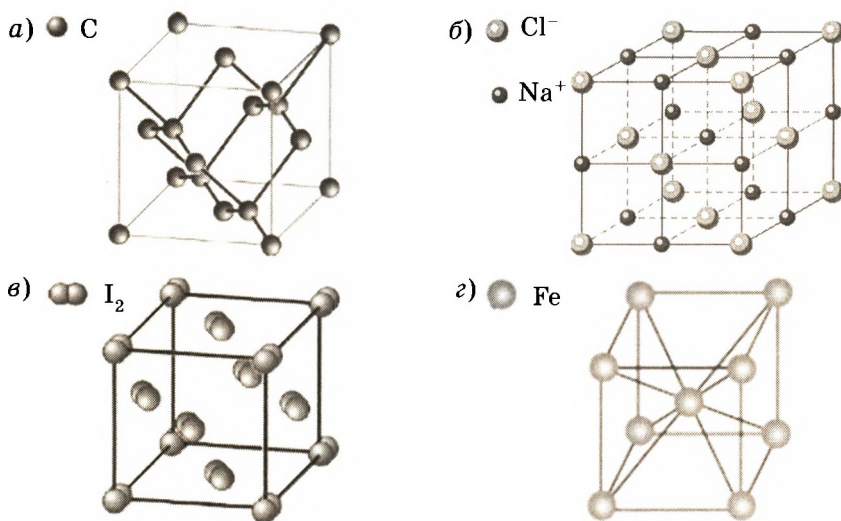


Рис. 3.3. Примеры элементарных ячеек:
а) алмаз; б) хлорид натрия; в) иод; г) железо

► § 3.4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Строение и свойства многих веществ определяются не только прочными связями — ковалентными, ионными и металлическими, но и более слабыми взаимодействиями, к числу которых относятся межмолекулярные связи — *водородные* и *ван-дер-ваальсовы* (диполь-дипольные). Эти связи определяют температуры плавления и кипения веществ молекулярного строения, а также некоторые их химические свойства.

Водородная связь образуется между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы.

Водородные связи между молекулами могут образовываться в тех случаях, когда атом водорода в составе одной полярной молекулы связан с сильно электроотрицательным атомом (F, O, N) другой молекулы (рис. 3.4).

Водородную связь схематично изображают точками или пунктиром между атомами.

Энергия водородной связи составляет от 10 до 40 кДж/моль, что во много раз меньше энергии ковалентных связей с участием атома водорода. Тем не менее даже относительно непрочные водородные связи сильно влияют на строение, а также физические и химические свойства веществ.

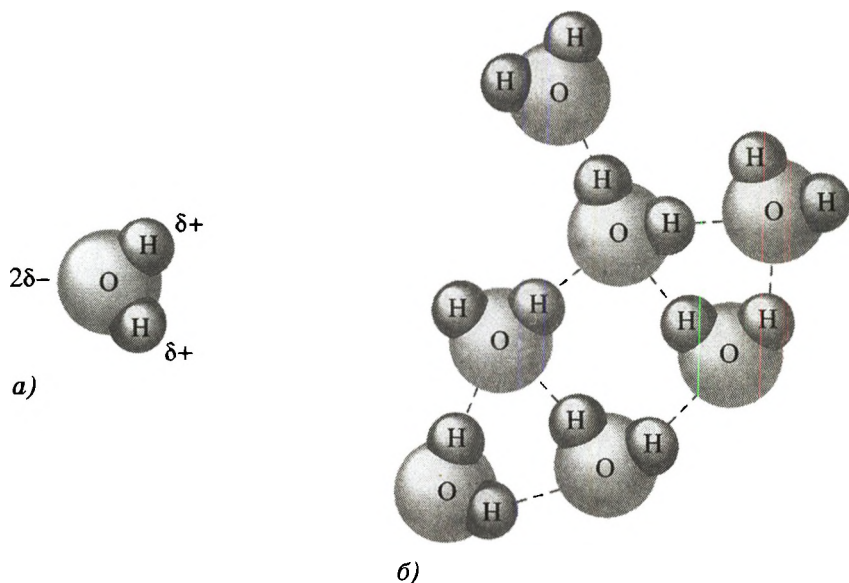


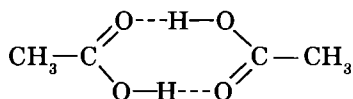
Рис. 3.4. а) Полярная молекула воды;
б) образование водородных связей между молекулами воды



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Вещества с водородными связями плавятся и кипят при более высоких температурах, чем вещества аналогичного строения, но без водородных связей.

Водородные связи образуются во всех органических соединениях, содержащих полярные группы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$. Например, для уксусной кислоты возникновение водородной связи может привести к объединению молекул в пары с образованием циклической димерной структуры:



Водородные связи могут возникать как между различными молекулами, так и внутри молекулы. Именно внутримолекулярные водородные связи играют основную роль в формировании вторичной и третичной структуры белков. Две спирали ДНК удерживаются вместе с помощью водородных связей между парами оснований.

Ван-дер-ваальсовой связью называют слабое притяжение между молекулами, не связанное с передачей электронов и образованием общих электронных пар.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Все молекулы слабо притягиваются друг к другу за счёт ван-дер-ваальсова взаимодействия.

Это притяжение вызвано наличием у молекул дипольного момента — постоянного (в полярных молекулах) или индуцированного (в неполярных). Ван-дер-ваальсова связь тем сильнее, чем выше полярность молекулы и чем больше её электронная оболочка. Именно усилением ван-дер-ваальсовых связей объясняется рост температур плавления и кипения углеводородов во всех гомологических рядах с увеличением числа атомов углерода.

В среднем ван-дер-ваальсовы взаимодействия слабее водородных связей, их энергия меньше. Однако именно они вызывают переход газообразных веществ молекулярного строения в жидкое и далее в твёрдое состояние. Ван-дер-ваальсовы связи между молекулами обеспечивают устойчивость кристаллических структур у веществ молекулярного строения.

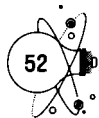
Глава 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Теоретическое описание химических реакций базируется на законах и принципах двух разделов химии — химической термодинамики и химической кинетики. Химическая термодинамика изучает формы и способы передачи энергии в химических процессах, а также равновесные состояния химических систем. Предмет изучения химической кинетики — скорости и механизмы химических реакций.

В основе термодинамики лежит *постулат о равновесии*. Он утверждает, что **любая система, находящаяся в постоянных условиях, например изолированная система, всегда приходит в состояние равновесия, которое является конечным состоянием при этих условиях.**

Если условия изменить, состояние перестанет быть равновесным и начнётся переход к новому равновесию. Такой переход называют *релаксацией*. Релаксация происходит только за счёт необратимых процессов. Химическое равновесие устанавливается за счёт химических реакций.

Законы термодинамики позволяют не только охарактеризовать равновесное состояние, например найти количества веществ, но и установить, какие именно химические процессы являются необратимыми. У термодинамики есть одно фундаментальное ограничение: она не может предсказать время, за которое установится равновесие. В термодинамике вообще нет такой физической величины, как время. Время в химию вводит химическая кинетика.



► § 4.1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНЕРГИЯ, РАБОТА И ТЕПЛОТА

Химическая термодинамика характеризует состояние веществ и происходящие с ними превращения с помощью термодинамических переменных (температура, давление, объём, количество вещества) и термодинамических функций. Две термодинамические функции — внутренняя энергия и энтропия — имеют фундаментальное значение, так как они связаны с законами термодинамики. В термодинамике рассматривают *внутреннюю энергию* системы, т.е. не учитывают её механическое движение и взаимодействие с внешними телами. Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии движения ядер, электронов, молекул и энергии взаимодействия этих частиц. Внутреннюю энергию обозначают буквой U .

Первый закон термодинамики характеризует свойства внутренней энергии:

- 1) Внутренняя энергия изолированной системы постоянна.
- 2) В неизолированной системе изменить внутреннюю энергию можно только двумя способами — путём передачи теплоты или совершения работы.

Теплота и работа — два разных способа передачи энергии. Они отличаются тем, что при теплообмене с окружающей средой меняется только температура системы, а при совершении работы системой или над ней могут изменяться объём (механическая работа), заряд (электрическая работа), количество вещества (химическая работа) и другие величины. Мы рассмотрим только теплоту, связанную с химическими процессами.

Теплота реакции — количество теплоты, выделенное или поглощённое химической системой при протекании в ней химической реакции. Теплота выделяется или поглощается потому, что исходные вещества и продукты реакции обладают разным запасом энергии. Тепловой эффект обозначают символом Q ; его измеряют в кДж или ккал ($1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$).

В *экзотермических* реакциях теплота выделяется в окружающую среду благодаря тому, что энергия продуктов меньше энергии исходных веществ. В этом случае теплоту считают положительной, $Q > 0$. К экзотермическим относятся почти все реакции горения. С выделением теплоты протекают также реакции растворения металлов в кислотах, реакции нейтрализации и множество других.

В *эндотермических* реакциях для образования продуктов требуется дополнительная энергия, поэтому теплота поглощается из окружающей среды, $Q < 0$. Если реакция обратима и может протекать в про-

твoпoлoжнoгo нaпpaвлeннoгo, тo тeплoтa пpямoй и oбpaтнoй рeaкции paвнa пo вeличинe и пpoтнвoпoлoжнa пo знaкy. Эндoтepмнчecкнe рeaкции, кaк пpaвнлo, пpoтeкaют пpн пoвышeнннх тeмпepaтypax.

Иcпoльзyя пepвнй зaкoн, тeплoтy рeaкции мoжнo внpазнть чeрeз нзнeннe тepмoдннaмнчecкнх фyнкцнй — внyтpeннeй энepгнн и энтaльпнн. Еcлн рeaкцня пpoнcхoднт пpн пocтoяннoм oбъeмe, тo мeхaннчecкaя paбoтa нe coвepшaeтcя, a вcя тeплoтa pacxoдyeтcя тoлькo нa нзнeннe внyтpeннeй энepгнн cнcтeмн $\Delta_r U$ (нндекc “r” — oт cлoвa “reaction”):

$$Q_V = -\Delta_r U = U_1 - U_2,$$

гдe U_1 — oбщaя внyтpeннaя энepгня нcхoдннх вeщecтв, a U_2 — пpoдyктoв рeaкцнн. Знaк «мннyc» в этoм внpажeннн пoявляeтcя пoтoмy, чтo еcлн тeплoтa вндeляeтcя в oкpyжaющyю cрeдy, тo энepгня пpoдyктoв мeнъшe энepгнн нcхoдннх вeщecтв.

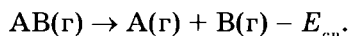
В рeaкцнях, пpoтeкaющнх пpн пocтoяннoм дaвлeннн, тeплoтa pacxoдyeтcя нe тoлькo нa нзнeннe внyтpeннeй энepгнн вeщecтв, нo нa paбoтy pacшнpeннa нлн cжaтнa гaзoв. Для yчeтa этoй paбoтн ввoдят дpyгyю фyнкцню — энтaльпню: $H = U + PV$ (P — дaвлeннe, V — oбъeм) н внpажaют тeплoтy рeaкцнн чeрeз нзнeннe энтaльпнн:

$$Q_p = -\Delta_r H = H_1 - H_2,$$

гдe H_1 — oбщaя энтaльпня нcхoдннх вeщecтв, a H_2 — пpoдyктoв рeaкцнн. В экзoтepмнчecкнх рeaкцнях энтaльпня yмeньшaeтcя, $\Delta_r H < 0$, a в эндoтepмнчecкнх yвeлнчнвaeтcя, $\Delta_r H > 0$.

Пpн oбpaзoвaннн лyбнх хнмнчecкнх cвязeй, кaк пpoчннх кoвaлeнтннх, тaк н cлaбнх мeжмoлeкyлapннх, тeплoтa вндeляeтcя. Имeннo пoэтoмy, нaпpнмep, энepгня мoлeкyлы вceгдa мeнъшe, чeм энepгня cocтaвляющнх ee aтoмoв. Нaпpoтнв, paзpыв лyбoй cвязн тpeбyeт зaтpaтн энepгнн.

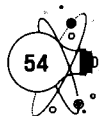
Энepгня (энтaльпня) cвязн A–B — этo энepгня (тeплoтa), нeoбxoднмaя для paзpывa cвязн н paзвeдeннa oбpaзyющнхcя чacтнц A н B нa бecкoнeчнoe paccтoяннe:



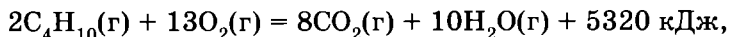
Энepгнн cвязeй вceгдa пoлoжнтeльнн, нх нзмepяют в кДж/мoль. Пpн paзpывe cвязн энepгня пoглoщaeтcя, пoэтoмy тeплoтa рeaкцнн paвнa энepгнн cвязн c oбpaтннм знaкoм:

$$Q = -E_{cb}(AB), \quad \Delta_r H = E_{cb}(AB).$$

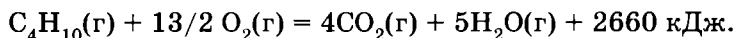
Тeплoвoй эффeкт лyбoй рeaкцнн пpямo пpoпoрцнoнaлeн кoлнчecтвy вeщecтвa, в нeй yчacтвyющeгo: $Q \sim \nu$. Тeплoтн в тepмoxнмнчecкнх ypaвнeннях рeaкцнй пpнвeдeнн для тaкнх кoлнчecтв вeщecтв (в мo-



лях), которые равны коэффициентам в уравнении реакции¹. Например, если уравнение сгорания бутана записано в виде:



то оно означает, что 5320 кДж выделяется при сгорании 2 моль бутана. Это же уравнение можно записать и в другом, эквивалентном виде, с полуцелыми коэффициентами, но тогда и тепловой эффект будет указан в два раза меньше:

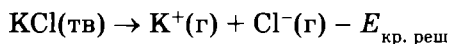


В основе всех термохимических расчётов лежит важное свойство тепловых эффектов, открытое в XIX веке российским химиком Г. И. Гессом и называемое *законом Гесса*:



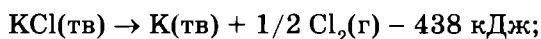
Теплота химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объёме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции.

Закон Гесса позволяет рассчитать теплоту любого сложного процесса, который можно представить в виде комбинации более простых стадий. Для этого составляют так называемый термохимический цикл. Рассмотрим в качестве примера способ экспериментального определения энергии (энтальпии) кристаллической решётки. Её определяют как энергию, необходимую для разделения кристалла на ионы и перевода их в газообразное состояние, например:

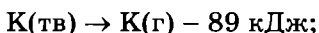


Реализовать такую реакцию и измерить её теплоту невозможно. Однако энергию решётки можно рассчитать, если разложить реакцию на несколько последовательных стадий, теплоту каждой из которых можно измерить экспериментально (рис. 4.1):

1) разложение одного моля кристаллического хлорида калия на простые вещества:



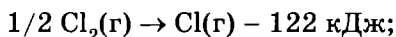
2) испарение калия:



3) ионизация калия:

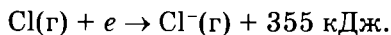


4) разложение молекулярного хлора на атомы:

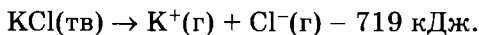


¹ Такие количества веществ образуют «моль реакции».

5) присоединение электрона к атому хлора:



Сложив эти пять уравнений реакций вместе с их тепловыми эффектами, получим суммарное уравнение:



Значение 719 кДж/моль и есть энергия кристаллической решётки KCl. Такую схему определения энергии ионной решётки называют *циклом Борна — Габера*.

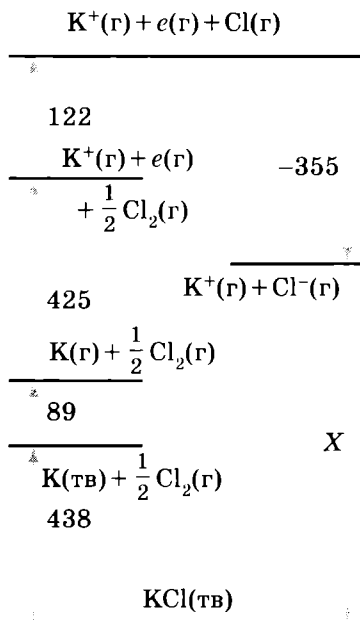


Рис. 4.1. Экспериментальное определение энергии кристаллической решётки KCl. Цифры обозначают изменение энтальпии в кДж/моль

Для расчёта теплоты (энтальпии) химических реакций используют закон Гесса и справочные данные, в первую очередь, стандартные энтальпии образования веществ, $\Delta_f H^\circ$ (буква “f” обозначает “formation”, т.е. образование, кружок — символ стандартного состояния, которое в термохимии соответствует давлению 1 бар). Энтальпией образования вещества называют теплоту реакции образования одного моля вещества из простых веществ, находящихся в стандартном состоянии.

Построим термохимический цикл для расчёта теплоты реакции. Представим себе любую реакцию превращения реагентов в продукты: допустим, она происходит непосредственно, т.е. в одну стадию (рис. 4.2), при этом изменение энтальпии составляет $\Delta_r H$.

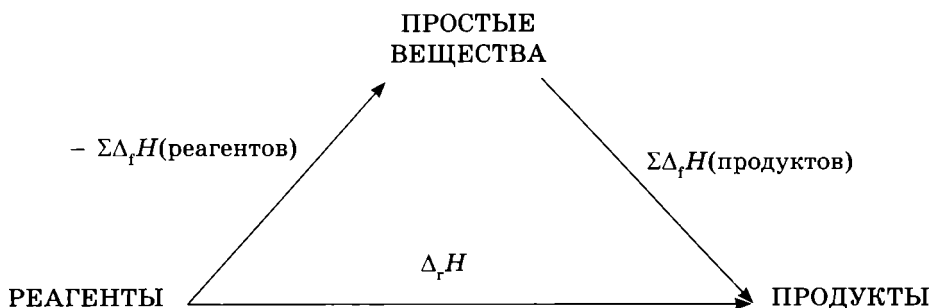


Рис. 4.2. Расчёт энтальпии реакции через энтальпии образования веществ

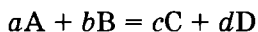
Эту же реакцию можно составить из двух стадий: сначала разложить все реагенты на простые вещества, а потом из простых веществ собрать продукты реакции. Первая реакция обратна синтезу реагентов из простых веществ, поэтому её энтальпия равна сумме теплот образования ($\Delta_f H$) реагентов, взятой с обратным знаком: $\Delta H_1 = -\Sigma \Delta_f H(\text{реагентов})$. Энтальпия второй реакции равна, по определению, сумме теплот образования продуктов: $\Delta H_2 = \Sigma \Delta_f H(\text{продуктов})$. Суммарный результат этих двух реакций — такой же, как и при одностадийном превращении, поэтому:



Энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ:

$$\Delta_r H = \Sigma \Delta_f H(\text{продуктов}) - \Sigma \Delta_f H(\text{реагентов}).$$

Если в уравнении реакции есть стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы, их необходимо учитывать при расчёте теплового эффекта. Для реакции вида



тепловой эффект равен:

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B).$$

Это выражение — основное практическое следствие закона Гесса.

Понятие «теплота (энтальпия) образования» применимо не только к чистым веществам, но и к ионам в растворе. В этом случае за точку отсчёта принимают ион водорода H^+ , для которого теплоту образования, по определению, принимают равной 0.

Теплоту реакций в газовой фазе можно выразить через энергии связи. Для этого используют ещё один термохимический цикл: сначала разрывают все химические связи, а затем из полученных атомов формируют новые химические связи и образуют продукты реакции (рис. 4.3).

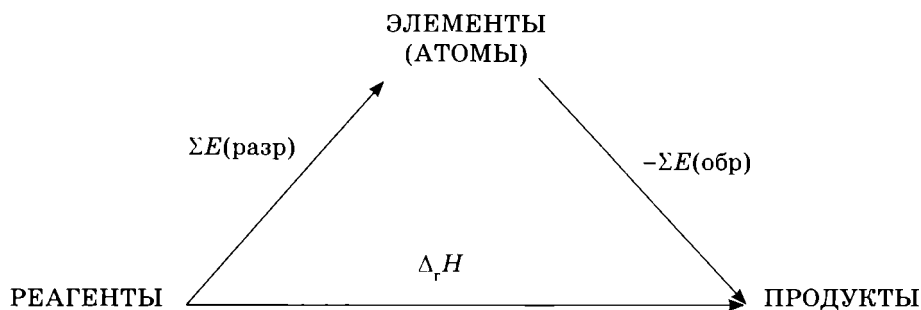


Рис. 4.3. Расчёт энтальпии реакции через энергии связей

В первой реакции все «старые» химические связи разрываются, энтальпия реакции равна сумме энергий всех этих связей: $\Delta H_1 = \Sigma E_{\text{св}}(\text{разр})$. Во второй реакции образуются новые химические связи, теплота выделяется, она равна сумме энергий всех образующихся связей: $\Delta H_2 = \Sigma E_{\text{св}}(\text{обр})$. Сумма теплот этих двух стадий, по закону Гесса, и составляет тепловой эффект реакции превращения реагентов в продукты.

Энтальпия химической реакции равна сумме энергий разрывающихся связей за вычетом суммы энергий образующихся связей:

$$\Delta_r H = \Sigma E_{\text{св}}(\text{разр}) - \Sigma E_{\text{св}}(\text{обр}).$$

Разумеется, при расчёте необходимо учитывать число образующихся или разрываемых связей.

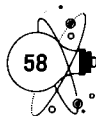
Закон Гесса позволяет находить теплоты не только химических реакций, но и любых физико-химических процессов — растворения, электролитической диссоциации и т.д. Для этого составляют необходимый термохимический цикл и выражают теплоты искомых процессов через известные справочные данные.

► § 4.2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ И ЭНЕРГИЯ ГИББСА

Термодинамика позволяет предсказать, при каких условиях химическая реакция возможна и в каком направлении она будет протекать при заданных условиях. Для этого вводят термодинамическую функцию — *энтропию*, которая обладает следующими свойствами:

При протекании в изолированной системе обратимых процессов энтропия остаётся неизменной, а при необратимых — увеличивается:

$$\Delta S \geq 0.$$



В состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума. Эти утверждения составляют основу одного из важнейших законов природы — *Второго закона термодинамики*.

Термодинамическое определение энтропии связано с количеством теплоты, поглощаемой или выделяемой системой:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{— при обратимом процессе,}$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad \text{— при необратимом процессе.}$$

в общем случае

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

Это неравенство составляет суть Второго закона термодинамики. В отличие от термохимических уравнений, здесь теплота Q считается положительной, если она передаётся системе.

Размерность энтропии [энергия / температура = Дж/К], в справочных изданиях приводят молярные величины.

Статистическое определение энтропии предложил Л. Больцман. Он использовал идею о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W,$$

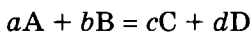
где W — число возможных микросостояний системы, $k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана. С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии число микросостояний резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры энтропия возрастает.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчёта, которая задаётся *Третьим законом термодинамики*:



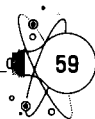
При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Этот закон позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Используя абсолютную энтропию, можно рассчитать изменение энтропии в химической реакции. Для реакции



изменение энтропии, по определению, равно:

$$\Delta_r S = c \cdot S(C) + d \cdot S(D) - a \cdot S(A) - b \cdot S(B).$$



Второй закон термодинамики в некоторых случаях можно привести к более простой форме. Предположим, что некоторый процесс протекает при постоянных температуре и давлении. Запишем Второй закон:

$$\Delta S \geq \frac{Q_{T,p}}{T}$$

и представим его в виде:

$$\Delta S + \frac{-Q_{T,p}}{T} \geq 0.$$

Первое слагаемое в левой части — это изменение энтропии самой системы, а второе — изменение энтропии окружающей среды, связанное с тем, что она получила или отдала теплоту системе. Система вместе с окружающей средой представляет собой всю Вселенную, которая считается в термодинамике изолированной, поэтому общая энтропия Вселенной в любых процессах не может уменьшаться.

При постоянных T и p выражение для Второго закона можно упростить и представить его через функцию, относящуюся к самой системе. Вспомним, что $Q_p = \Delta H$, следовательно,

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0$$

или

$$\Delta H - T\Delta S \leq 0.$$

Если определить функцию

$$G = H - TS$$

(её называют *энергией Гиббса*), то это неравенство принимает вид:

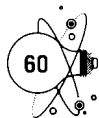
$$\Delta G \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «меньше» — к необратимым. Это выражение представляет собой частный случай *Второго закона термодинамики*:

При постоянных температуре и давлении энергия Гиббса G системы в обратимых процессах не изменяется, а в необратимых — уменьшается. При равновесии она имеет минимум.

$$\Delta G_{\text{обр}} = 0, \Delta G_{\text{необр}} < 0.$$

Таким образом, с точки зрения термодинамики химические реакции возможны только при таких условиях, когда энергия Гиббса уменьшается. Если же она возрастает, $\Delta G > 0$, то прямая реакция при данных



условиях невозможна. Если энергия Гиббса в реакции не изменяется, то имеет место химическое равновесие: одинаково возможны как прямая, так и обратная реакции.

Энергия Гиббса состоит из двух вкладов: энтальпийного H и энтропийного — TS . Именно они определяют, в каком направлении — прямом или обратном — возможны химические реакции. Уменьшение энергии Гиббса происходит при: 1) уменьшении энтальпии, т.е. выделении теплоты в окружающую среду; 2) увеличении энтропии, т.е. возрастании беспорядка. Если выполняются оба эти условия одновременно, то реакция может происходить самопроизвольно (по-другому говорят — «термодинамически возможна») при любых температурах. Например, перекись водорода неустойчива и легко разлагается на свету или в присутствии катализатора:



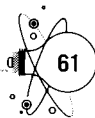
так как при этом выделяется теплота, т.е. уменьшается энтальпия, а энтропия увеличивается благодаря выделению газообразного кислорода. Обратный процесс — превращение воды и кислорода в перекись водорода — ни в каких условиях невозможен.

Если же выполняется только одно из этих условий, то для того чтобы узнать, возможна реакция или нет, надо сравнить значения энтальпийного и энтропийного вкладов: отрицательный вклад должен преобладать. Например, в любой эндотермической реакции теплота поглощается, а энтальпия возрастает: $\Delta H > 0$. Такая реакция возможна только при большом увеличении энтропии или высокой температуре, когда $T\Delta S > \Delta H$. Если же энтропия в реакции уменьшается ($\Delta S < 0$), то тогда должно выделяться много теплоты: $\Delta H < 0$, $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Все условия, при которых химические реакции термодинамически возможны, перечислены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

**Условия, при которых химические реакции
термодинамически возможны**

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при
выделяется, $\Delta H < 0$,	увеличивается, $\Delta S > 0$	любых температурах
выделяется, $\Delta H < 0$	уменьшается, $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $
поглощается, $\Delta H > 0$	увеличивается, $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$



Необходимо иметь в виду, что термодинамика не отвечает на вопрос о том, пойдёт ли реакция в действительности, а говорит только о том, возможна ли реакция в принципе. Многие разрешённые процессы протекают настолько медленно, что кажется, будто они вообще не идут. Если термодинамика утверждает, что какая-либо реакция разрешена, хотя практически и не идёт из-за низкой скорости, то можно попытаться её ускорить, например подобрать подходящий катализатор. Если же реакция термодинамически запрещена при данных условиях, то её можно осуществить только в присутствии другой реакции с большой отрицательной энергией Гиббса. Это явление называют термодинамическим сопряжением, а сами реакции — сопряжёнными. Большое число сопряжённых биохимических реакций происходит в живых организмах.

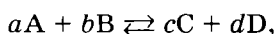
► § 4.3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Химическое равновесие — такое состояние химической системы, при котором химические реакции протекают, но количества веществ с течением времени не изменяются.

Для того чтобы химическое равновесие стало возможным, необходимо, чтобы химическая реакция была обратимой, т.е. могла протекать как в прямом, так и в обратном направлении. При равновесии одновременно идут как прямая, так и обратная реакция, однако их скорости одинаковы.

В любой момент времени в равновесной смеси есть все вещества, участвующие в обратимой реакции, — как реагенты, так и продукты. Если в смеси продуктов больше, чем исходных веществ, то говорят, что *равновесие смещено вправо*, в сторону прямой реакции. Если же в смеси преобладают исходные вещества, а продуктов мало, то считают, что *равновесие смещено влево*, в сторону обратной реакции.

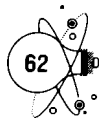
Количественной характеристикой химического равновесия служит *константа равновесия*. Для реакции



протекающей в газовой фазе при постоянной температуре, константа равновесия выражается через парциальные давления газов:

$$K_p = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн}}.$$

В этом выражении парциальное давление каждого газа возводят в степень, равную стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Если в реакции, кроме газов, участвуют чистые жидкие или твёрдые вещества, то в константе равновесия их не учитывают.



В водных растворах константу равновесия выражают через молярные концентрации веществ и обозначают K_c .

Константа равновесия не зависит от исходного состава смеси реагентов. В каком бы соотношении ни смешали исходные вещества, при равновесии указанная выше комбинация давлений имеет одно и то же значение. Для идеальных газов константа равновесия K_p также не зависит от общего давления. Она зависит только от температуры и природы реагирующих веществ. Зависимость от температуры характеризуется уравнением:

$$K_p = e^{-\Delta_r G^\circ / RT},$$

где $\Delta_r G^\circ$ — стандартное изменение энергии Гиббса реакции (его можно определить из справочных данных), R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Это выражение удобно записать в логарифмическом виде и выделить в нём энтропийную и энтальпийную составляющие:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

Если учесть, что энтальпия и энтропия реакции слабо зависят от температуры, получится, что зависимость константы равновесия от температуры определяется только стандартным тепловым эффектом реакции $\Delta_r H^\circ$.

Очень важно не путать энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ и стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$. При равновесии первая равна 0, а вторая может принимать любые значения:

а) если $\Delta_r G^\circ \gg 0$, то $K_p \ll 1$: это означает, что в системе мало продуктов и много исходных веществ, т.е. равновесие сильно смещено влево, прямая реакция практически не идёт;

б) напротив, если $\Delta_r G^\circ \ll 0$, то $K_p \gg 1$: в этом случае в равновесной системе преобладают продукты и прямая реакция — практически необратима;

в) если $\Delta_r G^\circ$ не сильно отличается от 0, то константа равновесия K_p по порядку величины близка к 1, а в равновесной системе реагенты и продукты присутствуют в сопоставимых количествах.

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать воздействие — изменить давление, температуру или количества веществ, то баланс между прямой и обратной реакциями нарушится, система станет неравновесной и в ней пойдёт реакция — прямая или обратная, ведущая к новому равновесию. В этом случае говорят о смещении равновесия. Определить, куда именно сместится равновесие при данных условиях, — вправо, в сторону продуктов или влево, в сторону исходных веществ, помогает *принцип Ле Шателье*:

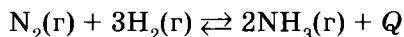


Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону ослабления этого воздействия.

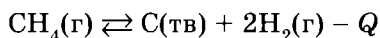
Рассмотрим на основе принципа Ле Шателье влияние различных факторов на положение химического равновесия.

Если систему нагреть, т.е. подвести к ней теплоту, то в системе ускорятся и прямая, и обратная реакции, но сильнее увеличится скорость той реакции, в которой теплота поглощается, т.е. $\Delta H > 0$. При охлаждении, напротив, равновесие сместится в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$).

Например, при нагревании равновесие синтеза аммиака



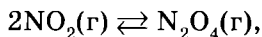
сместится в сторону реагентов, а равновесие разложения метана на простые вещества



— в сторону продуктов.

Давление пропорционально числу молекул в газовой фазе, поэтому при увеличении внешнего давления равновесие сместится в сторону уменьшения общего числа молекул газов, а при уменьшении давления — в противоположную сторону. Если в ходе реакции число молекул в газовой фазе не изменяется, то давление не может повлиять на положение равновесия. Интересно, что в этом случае смещение равновесия связано не с константой равновесия, которая от давления вообще не зависит, а с выходом реакции. При изменении общего давления меняются парциальные давления всех веществ, т.е. по сути другим становится выход реакции.

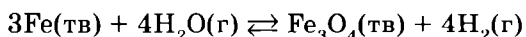
Так, для того чтобы увеличить выход продукта в реакции



внешнее давление необходимо увеличить, а в реакции

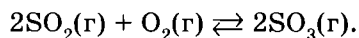


— уменьшить. В обратимой реакции получения водорода железо-паровым способом

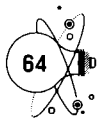


давление не влияет на положение равновесия.

Добавление в равновесную смесь какого-либо вещества — реагента или продукта — сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого вещества. Рассмотрим в качестве примера равновесие синтеза оксида серы(VI):

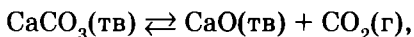


Добавление в равновесную смесь оксида серы(IV) или кислорода приведёт к смещению равновесия вправо и образованию дополнительного количества оксида серы(VI). Напротив, добавление продукта —



оксида серы(VI) — вызовет его разложение и смещение равновесия в сторону исходных веществ.

Смещения равновесия можно добиться не только добавляя вещества, но и удаляя их из сферы реакции. Например, если сильно нагревать карбонат кальция в потоке воздуха, то углекислый газ, образующийся в результате обратимой реакции



улетучивается, в результате чего равновесие смещается в сторону образования продуктов до тех пор, пока карбонат кальция полностью не разложится.

За счёт ухода продуктов из сферы реакции равновесие может сдвинуться вправо так далеко, что реакция будет практически необратимой. Именно это происходит, когда в результате реакции между ионами в растворе образуются осадок, газ или слабый электролит.

Интересное воздействие на равновесие оказывают катализаторы. При добавлении катализатора к веществам, находящимся в равновесии, ускоряются как прямая, так и обратная реакции, причём скорости обеих реакций увеличиваются в одинаковое число раз. Равновесие при этом сохраняется. *Таким образом, катализатор не влияет на положение равновесия, а только приводит к более быстрому его установлению.*

► § 4.4. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В течение химической реакции количества веществ изменяются со временем: реагенты расходуются, а продукты образуются.



Скорость накопления продуктов в единице объёма называют *скоростью химической реакции*.

Если за время $\Delta t = t_2 - t_1$ в объёме V образовалось $\Delta v = v_2 - v_1$ молей продукта, то среднюю скорость реакции r (от англ. rate) за этот промежуток времени определяют как отношение

$$r = \frac{1}{V} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{1}{V} \frac{v_2 - v_1}{t_2 - t_1}.$$

Если реакция протекает при постоянном объёме, то скорость реакции можно выразить через изменение молярной концентрации ($c = v / V$) продукта:

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1},$$

где c_1 и c_2 — молярные концентрации вещества в моменты времени t_1 и t_2 . Если в реакции образуются несколько продуктов, то скорость реакции можно определять по концентрации любого из них.

Рассмотрим ключевые факторы, от которых может зависеть скорость химических реакций.

1) **Время.** Скорость реакции не остаётся постоянной в течение реакции: обычно она больше всего в начале и близка к 0 в конце реакции, когда реагентов уже почти не осталось (рис. 4.4).

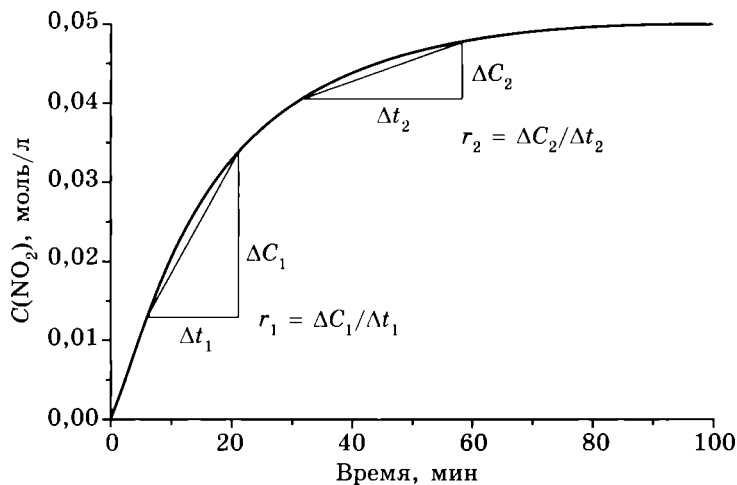


Рис. 4.4. Графическое определение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 .

В начале реакции скорость больше, чем в середине или конце процесса

2) **Концентрация.** Чтобы точно описать зависимость скорости от концентраций, необходимы несколько новых понятий.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Элементарная реакция протекает в одну стадию. Под элементарной реакцией обычно понимают образование и/или разрыв одной химической связи, протекающий через образование переходного комплекса.

Переходный, или активированный, комплекс — конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 4.5).

Механизм реакции — совокупность элементарных реакций, реализующих превращение реагентов в продукты.

Молекулярность реакции — число частиц реагентов, участвующих в элементарной реакции.

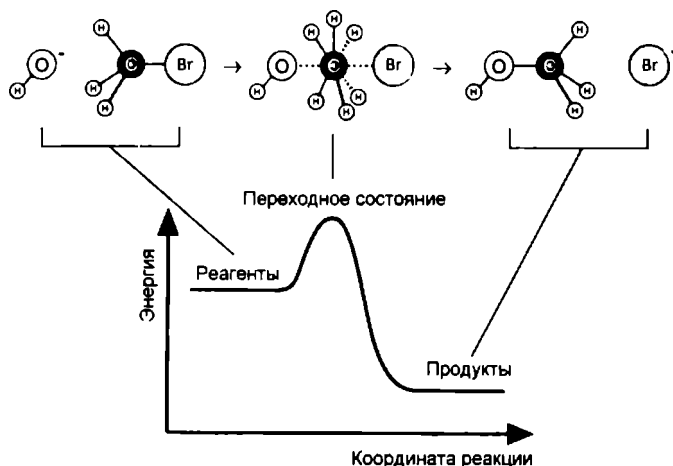
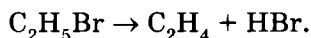


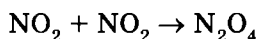
Рис. 4.5. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза бромметана

Элементарные реакции бывают всего трёх типов: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

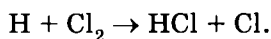
В мономолекулярных реакциях участвует только один реагент. К ним относятся многие реакции разложения и изомеризации, например:



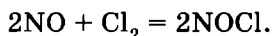
Бимолекулярные реакции происходят при столкновении двух частиц — одинаковых:



или разных:



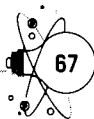
Если две частицы столкнулись и не разлетелись сразу же, а задержались вместе на короткое время, то с ними может столкнуться третья частица. В этом случае происходит «тройное столкновение», которое может привести к тримолекулярной реакции, например:



Закон действующих масс:

Скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению текущих концентраций всех реагирующих молекул.

Это — основной постулат химической кинетики, её главное теоретическое соотношение. В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, закон действующих масс может иметь следующий вид:



$r = k \cdot c(X)$ (мономолекулярные реакции);

$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y)$ или $r = k \cdot c(X)^2$ (бимолекулярные реакции);

$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \cdot c(Z)$ или $r = k \cdot c(X)^2 \cdot c(Y)$ (тримолекулярные реакции).

Коэффициент пропорциональности k между скоростью и произведением концентраций называют *константой скорости*. Эта величина не зависит от концентраций и времени, но зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости реакции в случае, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Сумму показателей степеней при концентрациях веществ называют общим порядком реакции. Мономолекулярные реакции имеют первый порядок ($r \sim c$), бимолекулярные — второй ($r \sim c \cdot c = c^2$), тримолекулярные — третий ($r \sim c \cdot c \cdot c = c^3$).

3) *Температура*. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при нагревании возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдёт химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в $2\div 4$ раза:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2 - T_1)}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2\div 4$). Это означает, что скорость реакции зависит от температуры следующим образом:

$$r(T) = \text{const} \cdot \gamma^{T/10}.$$

Правило Вант-Гоффа — эмпирическое, оно было установлено опытным путём для реакций в растворах. К большинству реакций в газовой фазе правило Вант-Гоффа при обычных температурах неприменимо.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса*, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение содержит два параметра, характеризующих химическую реакцию: A — предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры,

а определяется только видом реакции; E_a — энергия активации, которую можно охарактеризовать как высоту энергетического барьера на пути реакции от реагентов к продуктам (рис. 4.6).

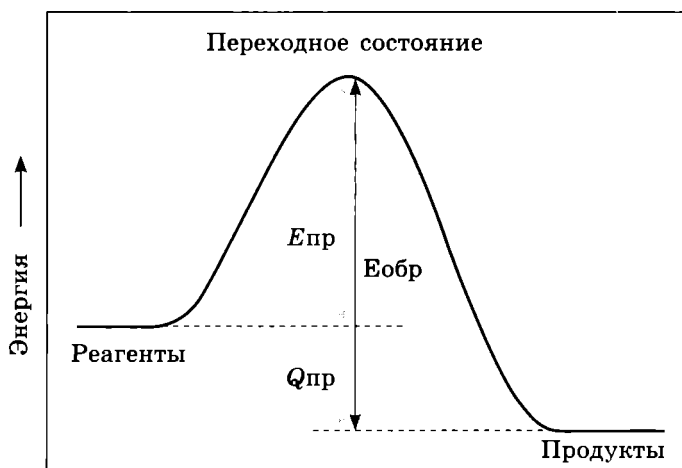


Рис. 4.6. Энергетическая кривая для обратимой реакции

Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж/моль, реакции между валентнонасыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж/моль.

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Для этого уравнение Аррениуса записывают в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

и применяют при двух разных температурах, T_1 и T_2 , что даёт:

$$E_a = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Энергию активации можно наглядно представить как разность энергий переходного состояния и реагентов (рис. 4.6):

$$E(\text{пр}) = E(\text{ПС}) - E(\text{реаг}).$$

Если же рассматривать обратную реакцию, от продуктов к реагентам, то она протекает через то же переходное состояние, что и прямая реакция, но имеет другую энергию активации:

$$E(\text{обр}) = E(\text{ПС}) - E(\text{прод}).$$

Разность энергий активации обратной и прямой реакции равна теплоте прямой реакции (рис. 4.6):

$$Q(\text{пр}) = E(\text{реар}) - E(\text{прод}) = E(\text{обр}) - E(\text{пр}).$$

4) *Площадь поверхности.* Для гетерогенных реакций, которые протекают на поверхности реагирующих фаз, огромное значение имеет площадь этой поверхности. Чем больше площадь поверхности раздела фаз, тем выше скорость гетерогенной реакции. Измельчение твёрдых реагентов приводит к увеличению скорости реакции.

5) *Наличие катализатора.* Катализатор — вещество, участвующее в реакции и увеличивающее её скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Катализатор входит в реакцию, взаимодействует с реагентами, помогая им превратиться в продукты, а затем из реакции выходит, в результате он не расходуется, а его состав и строение сохраняются. Так работает идеальный катализатор. Вещество, замедляющее реакцию, называют *ингибитором*.

Катализ подразделяют на *гомогенный* и *гетерогенный*. При гомогенном катализе реагенты и катализатор находятся в одной фазе (раствор или газовая фаза), при гетерогенном катализе — в разных фазах (схема 4.1).

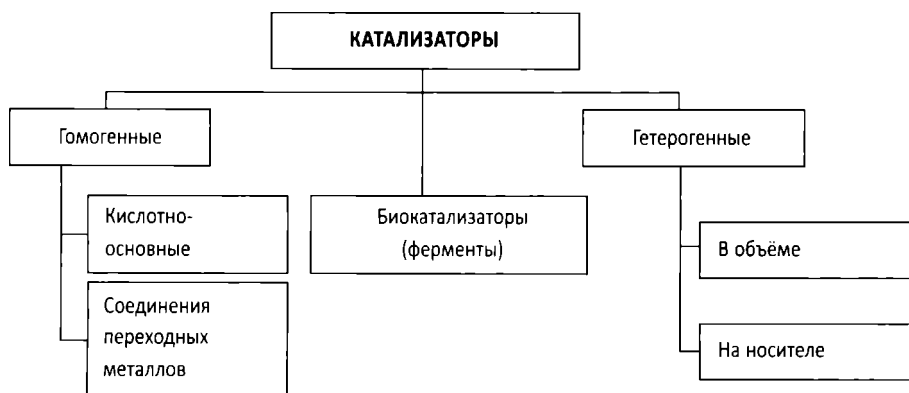
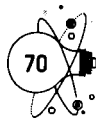


Схема 4.1

Механизм действия всех катализаторов включает три основные стадии:

1) катализатор реагирует с исходными веществами (обратимо или необратимо) и образует промежуточные соединения. Так, реакция

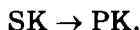




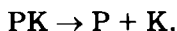
в присутствии катализатора (К) начинается с того, что катализатор связывается с реагентом S (*субстратом*):



2) В образовавшемся комплексе «фермент–субстрат» происходит превращение субстрата в продукт, который также связан с катализатором:



3) Связь продукта с катализатором разрывается, продукт выделяется в реакционное пространство, а катализатор регенерируется, т.е. возвращается в исходное состояние, в котором он был до реакции:



В результате количество катализатора К не меняется. Такую последовательность называют *каталитическим циклом*.

В этом механизме в роли катализатора К может выступать ион водорода (гомогенный кислотный катализ) или другая частица, поверхность (гетерогенный катализ) или фермент (ферментативный катализ).

Катализаторы изменяют путь реакции, причём новый путь имеет другой энергетический профиль и характеризуется меньшей энергией активации (рис. 4.7).

Любой катализатор:

- 1) **участвует в реакции**, образуя интермедиаты с реагентами;
- 2) в результате реакции **НЕ расходуется**;

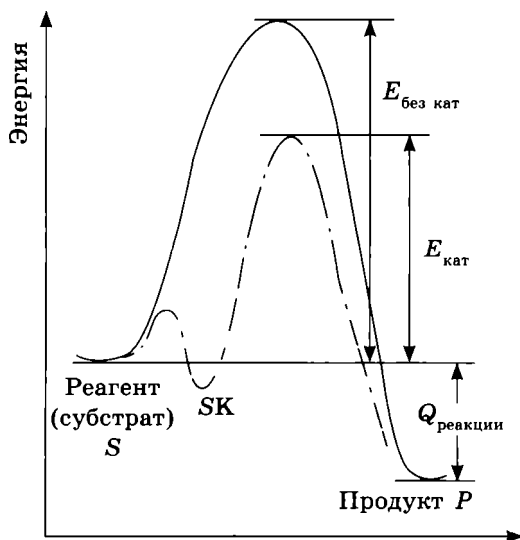
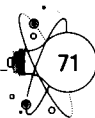


Рис. 4.7. Энергетические кривые реакции в присутствии катализатора (пунктирная линия) и без него (сплошная линия). Начальные (реагент) и конечные (продукт) участки двух кривых совпадают



3) изменяет путь реакции и тем самым уменьшает энергию активации (т.е. меняет кинетические параметры реакции);

4) не влияет на **термодинамические характеристики** катализируемой реакции (ΔH , ΔS , ΔG , константу равновесия).

Индивидуальные характеристики катализаторов — активность, селективность, устойчивость.

Активность показывает, во сколько раз катализатор ускоряет реакцию. Эту величину можно оценить по уравнению Аррениуса. Запишем это уравнение для реакции с катализатором и в его отсутствие:

$$k_{\text{кат}} = A_{\text{кат}} e^{-\frac{E_{\text{кат}}}{RT}},$$

$$k_{\text{без кат}} = A_{\text{без кат}} e^{-\frac{E_{\text{без кат}}}{RT}}.$$

Поделив первое уравнение на второе, найдём отношение констант скорости, т.е. активность катализатора:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{без кат.}}} = \frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{без кат.}}} e^{\frac{E_{\text{без кат}} - E_{\text{кат}}}{RT}}.$$

Предэкспоненциальный множитель во многих реакциях меняется не очень сильно, поэтому основной вклад в активность даёт уменьшение энергии активации:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{без кат}}} \sim e^{\frac{\Delta E}{RT}},$$

где $\Delta E = E_{\text{без кат}} - E_{\text{кат}}$ — выигрыш в энергии активации за счёт действия катализатора.

Глава 5. РАСТВОРЫ. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

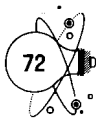
► § 5.1. РАСТВОРЫ. РАСТВОРИМОСТЬ ВЕЩЕСТВ

При смешивании двух или более веществ может получиться однородная или неоднородная смесь. В первом случае образуется раствор, во втором — гетерогенная система.

Есть два отличительных признака раствора: 1) это однородная (гомогенная) система; 2) он содержит не менее двух веществ.



Как правило, вещество, которого в растворе больше, принято считать растворителем, остальные компоненты называют растворёнными



веществами. В зависимости от агрегатного состояния растворителя растворы бывают жидкие, твёрдые и газообразные. В повседневной жизни и в научных лабораториях чаще имеют дело с жидкими растворами.

Самый распространённый неорганический растворитель — вода H_2O . Из органических веществ в качестве растворителей используют метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, диэтиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, ацетон CH_3COCH_3 , бензол C_6H_6 , четырёххлористый углерод CCl_4 и др.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Из газообразных веществ в воде лучше всего растворяются аммиак и все галогеноводороды; хуже всего — вещества, состоящие из неполярных или малополярных молекул: водород, азот, кислород, газообразные углеводороды.

Способность веществ образовывать растворы изменяется в очень широких пределах и зависит от их агрегатного состояния и строения.

1. Газы неограниченно смешиваются друг с другом. Растворимость газов в жидкостях и твёрдых веществах бывает разная: например, водород плохо растворим в воде (0,02 объёма на один объём воды при нормальных условиях), но очень хорошо растворим в твёрдом палладии (850 объёмов на один объём металла); напротив, аммиак очень хорошо растворим в воде (1200 объёмов на один объём воды при нормальных условиях, 700 объёмов при 20°C), но плохо растворим в тяжёлых металлах.

2. Жидкости также могут неограниченно смешиваться друг с другом. Примеры: вода и уксусная кислота, бензол и толуол, ацетон и вода. Жидкости разной природы, например бензол и вода, обычно плохо растворимы друг в друге.

3. Твёрдые вещества всегда ограниченно растворимы в жидкостях, хотя бывают очень хорошо растворимые вещества. Так, растворимость неорганических солей в воде меняется от 10^{-15} г (сульфиды тяжёлых металлов) до сотен граммов (AgNO_3) на 100 г воды.



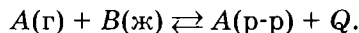
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Растворимость газов в жидкостях всегда увеличивается с ростом давления и почти всегда уменьшается с ростом температуры.

Для приближённой оценки растворимости веществ используют правило: «подобное растворяется в подобном». Вода — полярный растворитель, поэтому в ней хорошо растворимы газы, жидкости и твёрдые вещества с полярным или ионным типом связи. Напротив, неполярные

газы, жидкости и твёрдые вещества хорошо растворимы в неполярных органических растворителях вроде бензола.

Растворимость вещества в конкретном растворителе зависит от температуры и давления. Это можно объяснить с помощью принципа Ле Шателье, если растворение газа A в жидкости B описать уравнением:



Теплота при растворении газов выделяется, поэтому при нагревании равновесие смещается влево и растворимость газа уменьшается. Реакция растворения идёт с уменьшением объёма, поэтому при увеличении давления равновесие смещается вправо и растворимость газа увеличивается.

Растворимость большинства твёрдых и жидких веществ в жидких растворителях увеличивается с повышением температуры и почти не зависит от давления. Хорошо известное исключение — хлорид натрия, растворимость которого слабо зависит от температуры.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*. Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворённого вещества, поэтому в нём это вещество больше раствориться не может. Раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества, называют *ненасыщенным*. Существуют также пересыщенные растворы, которые представляют собой очень неустойчивые системы, способные самопроизвольно выделять избыток растворённого вещества и превращаться в насыщенный раствор.

Раствор с большим содержанием растворённого вещества называют *концентрированным*, с малым содержанием — *разбавленным*. Например, растворы азотной и серной кислот называют концентрированными, если их содержание превышает 50% по массе, раствор хлороводорода называют концентрированной соляной кислотой, если его содержание превышает 30% по массе. Концентрированный раствор может быть как насыщенным, так и ненасыщенным.

Количественный состав раствора выражают с помощью понятия «концентрация» или «доля», под которым понимают содержание растворённого вещества в единице массы, объёма или количества вещества раствора. Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность) и мольную долю.

Массовая доля (она же — процентная концентрация) ω — это отношение массы растворённого вещества X к общей массе раствора:

$$\omega(X) = m(X) / m(p-ра).$$





Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах (например, 10%-й раствор — это раствор с массовой долей $\omega = 0,1$).

Молярная концентрация (молярность) C показывает число молей растворённого вещества X , содержащееся в одном литре раствора:

$$C(X) = \nu(X) / V(p\text{-ра}),$$

где V — объём раствора (в литрах).

Молярная концентрация выражается в моль/л. Эту размерность иногда обозначают M , например: 2 M NaOH обозначает раствор с концентрацией гидроксида натрия 2 моль/л.

Молярная концентрация растворённого вещества C и его массовая доля ω связаны соотношениями:

$$C(X) = 1000 \cdot \omega(X) \cdot \rho(p\text{-ра}) / M(X),$$

$$\omega(X) = C(X) \cdot M(X) / (1000\rho),$$

где ω выражено в долях единицы; $M(X)$ — молярная масса растворённого вещества, г/моль; ρ — плотность раствора, г/мл.

Для характеристики насыщенных растворов используют растворимость (или, по-другому, коэффициент растворимости) s , которая показывает максимально возможную массу вещества, способного раствориться в 100 г растворителя при данной температуре:

$$s = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ля}) \cdot 100.$$



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Обе величины, выражающие состав раствора — массовая доля и молярная концентрация, — не зависят от общей массы раствора, т.е. они являются относительными, а не абсолютными величинами. Концентрация и доля определяются только отношением числа молекул растворителя к числу молекул растворённого вещества, но не их абсолютным количеством.

Так, если взять 10%-й раствор и поделить его на части, то в этих частях массовая доля вещества также будет равна 10%.

Массовая доля вещества в насыщенном растворе связана с растворимостью соотношением:

$$\omega = s / (s + 100).$$

При образовании раствора из чистых веществ сохраняется общая масса, но происходит изменение объёма, которое особенно велико для газообразных веществ. Например, если в 1 л воды растворить при нормальных условиях 300 л хлороводорода, то получится раствор объём-

мом 1,28 л, т.е. общий объём уменьшится в $(300 + 1) / 1,28 = 235$ раз. При образовании раствора из жидких веществ изменение объёма не так заметно (но оно есть): при смешивании 500 мл воды и 500 мл этилового спирта образуется раствор общим объёмом 985 мл, при этом уменьшение объёма составляет всего 1,5%.

► § 5.2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Удобной моделью для изучения свойств растворов является *идеальный раствор*. Так называют раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*: давление пара растворителя p_1 над раствором пропорционально мольной доле растворителя в растворе, x_1 :

$$p_1 = p_1^s x_1,$$

где p_1^s — давление насыщенного пара над чистым растворителем. Для раствора, состоящего из двух компонентов, закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = 1 - x_1 = x_2,$$

т.е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле x_2 растворённого вещества.

Если оба вещества в растворе — летучие, то общее давление пара над раствором равно сумме парциальных давлений p_1 и p_2 :

$$p = p_1 + p_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1,$$

т.е. давление пара линейно зависит от мольной доли растворителя или растворённого вещества.

В реальных разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворённого вещества — *закон Генри*: давление газа над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе:

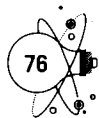
$$p_2 = K_{\Gamma} x_2,$$

где K_{Γ} — константа Генри.

При образовании идеального раствора тепловой эффект равен 0, а объём раствора равен сумме объёмов чистых веществ:

$$\Delta_f H = 0, \quad \Delta_f V = 0.$$

Это означает, что идеальный раствор может образоваться только из веществ одинаковой плотности.



Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях (до нескольких атмосфер). Жидкие и твёрдые растворы — почти идеальны, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры, например, в смесях оптически активных изомеров или компонентов, различающихся только по изотопному составу, как H_2O и D_2O .

Многие свойства растворов отличаются от свойств индивидуальных компонентов. Например, растворы нелетучих веществ кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители, а замерзают при более низкой. В разбавленных растворах понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора зависят только от количества растворённых частиц, но не от их химической природы:

$$\Delta T_{\text{пл}} = K_{\text{к}} \cdot m_2,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot m_2,$$

где m_2 — моляльность растворённого вещества (число молей на 1 кг растворителя), $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{э}}$ — криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, которые определяются его температурой и энтальпией плавления и испарения, соответственно. Для воды $K_{\text{к}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$, $K_{\text{э}} = 0,51 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

Если вещество в растворе диссоциирует на ионы или, наоборот, вступает в реакцию ассоциации, то число частиц в растворе изменяется. Это учитывают в формулах с помощью *изотонического коэффициента* i :

$$\Delta T_{\text{пл}} = i K_{\text{к}} \cdot m_2,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{э}} \cdot m_2.$$

Например, для разбавленных растворов хлорида натрия $i = 2$, так как при диссоциации число растворённых частиц увеличивается вдвое: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. При ассоциации, например, за счёт водородных связей число частиц уменьшается, поэтому $i < 1$.

Растворы, содержащие крупные частицы, проявляют особые свойства. Если такой раствор отделён от чистого растворителя мембраной, непроницаемой для растворённого вещества, то растворитель будет проходить через мембрану в этот раствор. Перенос растворителя через полупроницаемую мембрану называют *осмосом*. Для прекращения осмоса и установления равновесия между раствором и чистым растворителем к первому надо приложить дополнительное давление, которые называют *осмотическим давлением*. В разбавленных растворах осмотическое давление π прямо пропорционально количеству растворённого вещества:

$$\pi = cRT,$$

где c — молярная концентрация растворённого вещества. Это соотношение называют *уравнением Вант-Гоффа*. Для растворов электролитов уравнение Вант-Гоффа имеет вид:

$$\pi = icRT,$$

где i — изотонический коэффициент.

► § 5.3. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА

Все растворимые в воде вещества принято условно делить на две группы: а) электролиты — вещества, которые в растворе или расплаве распадаются на ионы; б) неэлектролиты — вещества, которые не распадаются на ионы. К электролитам относится большинство неорганических кислот, оснований и солей. Неэлектролитами являются многие органические соединения, например спирты, кетоны, углеводы.

Распад электролитов на ионы при растворении в воде называют *электролитической диссоциацией*.

Электролиты могут распадаться на ионы полностью или частично. Количественно этот процесс характеризуется степенью диссоциации α , которую определяют как отношение числа молекул, распавшихся на ионы (N') к общему числу растворённых молекул (N):

$$\alpha = N' / N.$$

Степень диссоциации можно также выразить через количество вещества, распавшегося на ионы (v'), и общее количество вещества (v):

$$\alpha = v' / v.$$

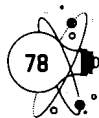
Степень диссоциации выражают в долях единицы или в процентах. Она может изменяться от 0 (диссоциации нет) до 1 (100%, полная диссоциация).



ВАЖНО ЗНАТЬ!

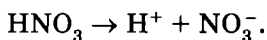
Сильные электролиты — это сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (разб)), сильные основания (LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2) и почти все растворимые соли.

Степень диссоциации зависит от природы растворённого вещества, его концентрации в растворе и температуры. Электролиты со степенью диссоциации больше 0,3 (30%) обычно называют сильными, осталь-

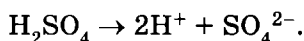


ные — слабыми электролитами. Это деление условно, так как степень диссоциации не является постоянной величиной, а зависит от концентрации электролита.

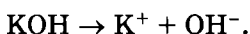
Сильные кислоты почти полностью диссоциируют с образованием положительно заряженного иона водорода H^+ и отрицательно заряженного иона кислотного остатка:



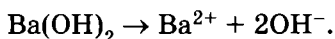
Серная кислота — двухосновная, она при диссоциации даёт удвоенное количество ионов водорода:



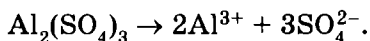
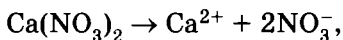
Сильные основания (щёлочи) полностью диссоциируют с образованием отрицательно заряженного гидроксид-иона OH^- и положительного иона металла:



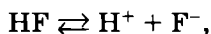
Гидроксиды металлов II группы при диссоциации дают удвоенное количество гидроксид-ионов:



Растворимые в воде соли диссоциируют с образованием положительного иона металла и отрицательного иона кислотного остатка:



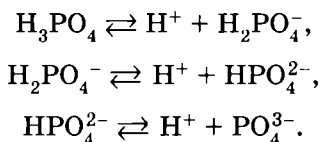
Слабые электролиты обратимо диссоциируют на ионы:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

К слабым электролитам относятся слабые кислоты (H_2S , H_2SO_3 , HNO_2 , HF , H_3PO_4 , CH_3COOH) и слабые основания (NH_4OH).

Слабые многоосновные кислоты отщепляют ионы водорода последовательно, один за другим. Если полученный кислотный остаток содержит атомы водорода, то он может диссоциировать дальше:



На каждой последующей стадии степень диссоциации намного меньше, чем на предыдущей.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Связывание ионов происходит в трёх случаях: 1) образование осадка; 2) выделение газа; 3) образование слабого электролита.

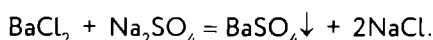
Каждый из кислотных остатков, полученных при диссоциации слабых кислот, может входить в состав солей. Если эти остатки содержат атомы водорода, то соответствующие соли называют кислыми, а если нет — средними. Так, например, при диссоциации фосфорной кислоты образуются три кислотных остатка. Это означает, что у фосфорной кислоты три типа солей: 1) средние соли — фосфаты, кислотный остаток PO_4^{3-} : K_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 2) гидрофосфаты, кислотный остаток HPO_4^{2-} : K_2HPO_4 , CaHPO_4 ; 3) дигидрофосфаты, кислотный остаток H_2PO_4^- : KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Если в растворе присутствует несколько электролитов, то между ними могут протекать реакции. Эти реакции идут до конца, только если в результате общее число ионов в растворе уменьшается. Связывание ионов происходит в трёх случаях: 1) образование осадка; 2) выделение газа; 3) образование слабого электролита.

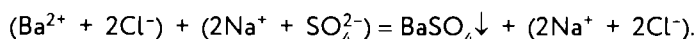
ПРИМЕРЫ



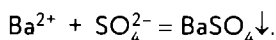
а) Образование осадков:



Полное ионное уравнение получается из молекулярного путём разложения всех сильных электролитов на ионы:

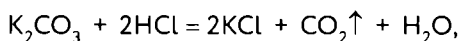


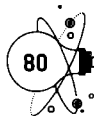
Сокращённое ионное уравнение получается из полного путём удаления одинаковых ионов из левой и правой частей уравнения:



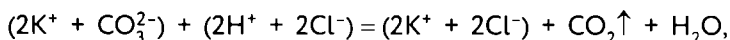
Сокращённое ионное уравнение показывает, между какими реальными частицами в растворе протекает ионная реакция.

б) Образование газов:

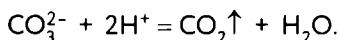




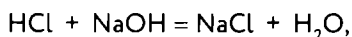
или



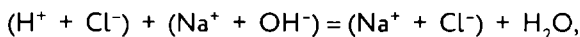
или



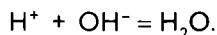
в) Образование слабых электролитов — воды или слабых кислот. Вода образуется при реакции кислоты и основания:



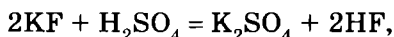
или



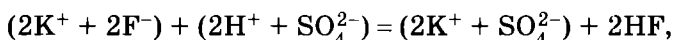
или



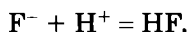
Слабые кислоты образуются при реакции между солями этих кислот и сильными кислотами. В этих случаях говорят, что «сильные кислоты вытесняют слабые из их солей»:



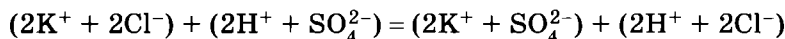
или



или



Признаком реакции в данном случае является слабый электролит — слабая кислота HF. Аналогичная реакция в водном растворе между KCl и H₂SO₄ не идёт, так как HCl — сильная кислота. Для реакции



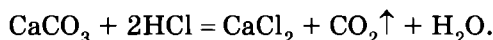
сокращённое ионное уравнение имеет тривиальный вид: 0 = 0. Это означает, что реакция просто не идёт, так как ионы друг с другом не связываются.

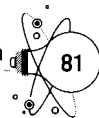


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Если в реакции ионного обмена нет хотя бы одного признака, она не идёт.

Встречаются реакции ионного обмена, в которых признак реакции есть и в левой части, и в правой, и надо решить, в какую сторону пойдёт реакция. Таковы, например, реакции взаимодействия малорастворимых веществ с сильными кислотами:



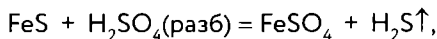


В таких случаях действует правило: сильные кислоты вытесняют слабые из их солей, даже малорастворимых.

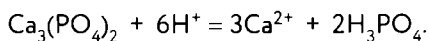
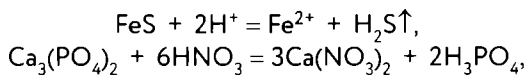
ПРИМЕРЫ



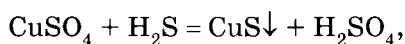
или



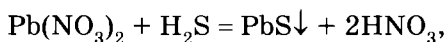
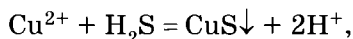
или



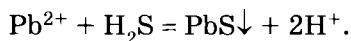
Из этого правила есть одно исключение: сульфиды тяжёлых металлов (PbS , HgS , Ag_2S , CuS) нерастворимы в сильных кислотах, поэтому они выпадают в осадок при действии сероводородной кислоты на соответствующие соли:



или



или



Получается, что слабая кислота H_2S вытесняет сильные из их солей. **Это исключение!**

В некоторых случаях возможна химическая реакция в растворе между солью и водой. Эту реакцию называют гидролизом.

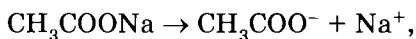


ВАЖНО ЗНАТЬ!

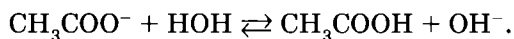
Гидролизу подвергаются соли, образованные слабыми кислотами или слабыми основаниями, или и тем, и другим.

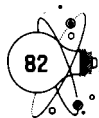
Рассмотрим процессы, протекающие в водных растворах солей следующих типов.

1. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например CH_3COONa), то в водном растворе она диссоциирует:

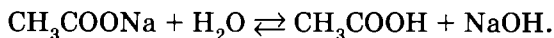


и остаток слабой кислоты частично реагирует с водой, стараясь отнять у неё ион водорода:





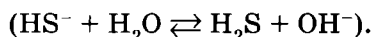
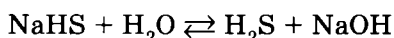
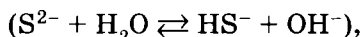
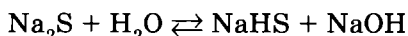
В молекулярном виде это уравнение гидролиза выглядит так:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

При растворении в воде соли сильного основания и слабой кислоты раствор приобретает щелочную реакцию вследствие гидролиза. Гидролиз в этих случаях обратим, т.е. протекает не до конца. Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз соли этой кислоты.

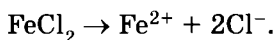
При растворении солей многоосновных кислот гидролиз протекает ступенчато, например:



Гидролиз по второй ступени — значительно слабее, чем по первой.

2. Соли слабого основания и сильной кислоты (например FeCl_2).

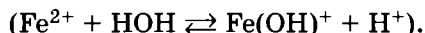
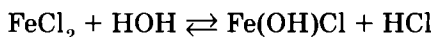
В растворе эти соли диссоциируют:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

В результате гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты раствор приобретает кислую реакцию.

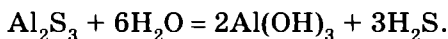
Ион металла Fe^{2+} , который представляет собой остаток слабого основания, частично реагирует с водой, стараясь отнять у неё гидроксид-ион OH^- :

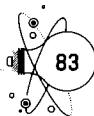


Гидролиз по второй ступени протекает значительно слабее, чем по первой.

Гидролиз обратим, т.е. протекает не до конца. Чем слабее основание, тем сильнее гидролиз соли этого основания.

3. Соли слабого основания и слабой кислоты (например, Al_2S_3). При растворении в воде эти соли, как правило, гидролизуются полностью с образованием слабой кислоты и слабого основания:





Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания.

4. Соли сильного основания и сильной кислоты (например NaCl) не гидролизуются, так как соответствующие ионы металла и кислотного остатка с водой не реагируют. Растворы этих солей имеют нейтральную реакцию.

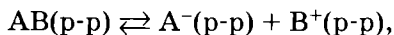
Отметим, что гидролизу подвергаются только растворимые в воде соли. Например, карбонат кальция CaCO_3 , хоть и образован слабой кислотой, не гидролизует, потому что плохо растворим в воде.

Основные результаты этого раздела суммированы в приложении 1.

► § 5.4. ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ

У сильных электролитов диссоциация в растворе практически необратима, а диссоциация слабых электролитов обратима и приводит к установлению химического равновесия между ионами и молекулами исходного вещества.

Константы равновесия для реакций в растворах выражаются через молярные концентрации частиц. Так, для электролита АВ, диссоциирующего по уравнению



константа диссоциации имеет вид:

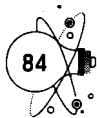
$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{AB}]},$$

где квадратные скобки обозначают равновесную концентрацию частиц (в моль/л). Как и любая константа равновесия, константа диссоциации не зависит от концентрации вещества в растворе.

Степень диссоциации, в отличие от константы, зависит от концентрации. Найдём связь между этими величинами. Пусть C — молярная концентрация электролита АВ, а α — степень его диссоциации. В реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества АВ, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^- и B^+ . Равновесные концентрации веществ: $[\text{AB}] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$, $[\text{A}^-] = [\text{B}^+] = \alpha C$. Константа диссоциации:

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{B}^+]}{[\text{AB}]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Полученное соотношение называют *законом разведения Ост-вальда*.

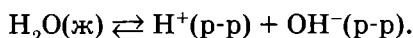


Для слабых электролитов степень диссоциации мала, и ей можно пренебречь в знаменателе по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 C,$$
$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с уменьшением концентрации, т.е. с разбавлением. Так, в очень разбавленных растворах даже слабые кислоты могут быть сильными электролитами.

Во всех водных растворах происходит диссоциация (автоионизация) воды, которая описывается упрощённым уравнением:



Константа диссоциации воды равна:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

Вода — очень слабый электролит, поэтому её концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остаётся практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остаётся постоянной и величина

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: при 25 °C $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Зависимость ионного произведения воды от температуры

t, °C	5	15	25	35	45	55	70	80	90	100
$K_w \cdot 10^{14}$	0,19	0,45	1,0	2,1	4,0	7,4	17	26	39	59

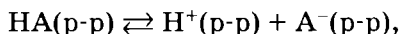
В чистой воде и в растворах с нейтральной средой $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ М при 25 °C.

В кислой среде $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочной среде $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Равновесия диссоциации слабых кислот (оснований) характеризуют *константами кислотности* и обозначают K_a (основности, K_b). Число таких констант равно числу ступеней диссоциации: одна для одноосновных кислот, две — для двухосновных и т.д. Как правило, константы диссоциации по соседним ступеням отличаются на несколько

порядков. Чем меньше константа диссоциации, тем слабее кислота или основание.

Для расчёта равновесного состава в растворах электролитов используют выражения для констант равновесия, а также условия материального баланса и электронейтральности раствора. Рассмотрим, например, диссоциацию слабой одноосновной кислоты:



где A — кислотный остаток. Пусть начальная концентрация кислоты равна C, тогда для нахождения трёх равновесных концентраций $[\text{HA}]$, $[\text{H}^+]$ и $[\text{A}^-]$ надо составить систему из трёх уравнений:

$$\begin{cases} K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} — \text{закон действующих масс} \\ C = [\text{A}^-] + [\text{HA}] — \text{материальный баланс} \\ [\text{H}^+] = [\text{A}^-] — \text{условие электронейтральности} \end{cases}$$

Используя эти уравнения, константу диссоциации можно выразить через единственную концентрацию — $[\text{H}^+]$:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]}$$

Во многих случаях при расчёте ионных равновесий можно использовать приближённые формулы. Так, если степень диссоциации кислоты не превышает нескольких процентов, а это справедливо для большинства слабых кислот в не очень разбавленных растворах, то концентрацией ионов H^+ в знаменателе можно пренебречь:

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C},$$

откуда

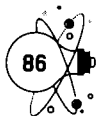
$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a C}.$$

Аналогичные выражения описывают диссоциацию слабых оснований, но в этом случае H^+ заменяется на OH^- . Так, в водном растворе аммиака имеется равновесие:



для которого

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]},$$



где K_b — константа основности аммиака, C — концентрация NH_3 . Растворы аммиака с $C > 0,1$ М хорошо описываются приближёнными формулами:

$$K_b \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C},$$
$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C}.$$

Для констант диссоциации, а также концентраций ионов H^+ и OH^- часто используют специальное представление через отрицательный десятичный логарифм:

$$\text{p}K = -\lg K, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Величины $\text{p}K_{a(b)}$ и pH называют *показателем кислотности (основности)* и *водородным показателем*, соответственно. Их удобно использовать, так как константы диссоциации и концентрации ионов могут принимать значения, отличающиеся на много порядков величины, зато их логарифмы — это небольшие положительные или отрицательные числа. Чем больше показатель, тем меньше соответствующая ему величина:

$$K = 10^{-\text{p}K}, \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}.$$

Так, чем больше $\text{p}K_a$, тем меньше K_a и тем слабее кислота.

Водородный показатель характеризует кислотность среды. При 25 °С:

$\text{pH} < 7$ — кислая среда,

$\text{pH} = 7$ — нейтральная среда,

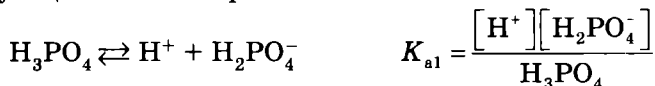
$\text{pH} > 7$ — щелочная среда.

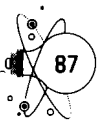
Применяя показатели, некоторые из приведённых выше формул можно представить в виде, удобном для вычислений:

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14,$$

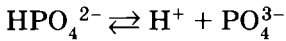
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \lg C).$$

Состав растворов многоосновных кислот определяется не одной, а всеми константами диссоциации. Соотношение различных частиц в таких растворах сильно зависит от кислотности среды. Рассмотрим в качестве примера фосфорную кислоту H_3PO_4 и рассчитаем состав всех фосфорсодержащих частиц при фиксированном значении pH . Запишем уравнения диссоциации по всем ступеням и выражения для соответствующих констант равновесия:





$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_{a3} = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Равновесные концентрации каждого отрицательного иона можно выразить через равновесную концентрацию фосфорной кислоты:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}_3\text{PO}_4] \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = [\text{H}_3\text{PO}_4] \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{K_{a3}}{[\text{H}^+]} = [\text{H}_3\text{PO}_4] \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3}$$

Подставив эти выражения в уравнение материального баланса:

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}],$$

найдем равновесное содержание непродиссоциировавшей кислоты:

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = \frac{C(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1 + \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3}},$$

а из него можно определить концентрации всех фосфорсодержащих ионов. Из этих формул следует, что в очень кислых растворах преобладают кислота H_3PO_4 и дигидрофосфат-ион H_2PO_4^- , по мере роста pH и уменьшения кислотности увеличивается доля многозарядных форм фосфата — HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} (рис. 5.1).

К изменению кислотности среды может приводить не только диссоциация кислот и оснований, но и гидролиз солей. Во многих случаях он обратим. Рассмотрим в качестве примера гидролиз солей слабых кислот. Остатки слабых кислот способны отнимать у воды ион водорода:



В общей теории кислот и оснований кислотами называют частицы, способные отдавать ион H^+ , а основаниями — частицы, способные его принимать. В данном случае кислотный остаток A^- выступает в роли основания, создавая в растворе щелочную среду. Кислота HA и основание A^- образуют так называемую *сопряжённую пару*. Другой сопряжённой парой в приведённом выше уравнении служат H_2O (кислота) и ион OH^- (основание).

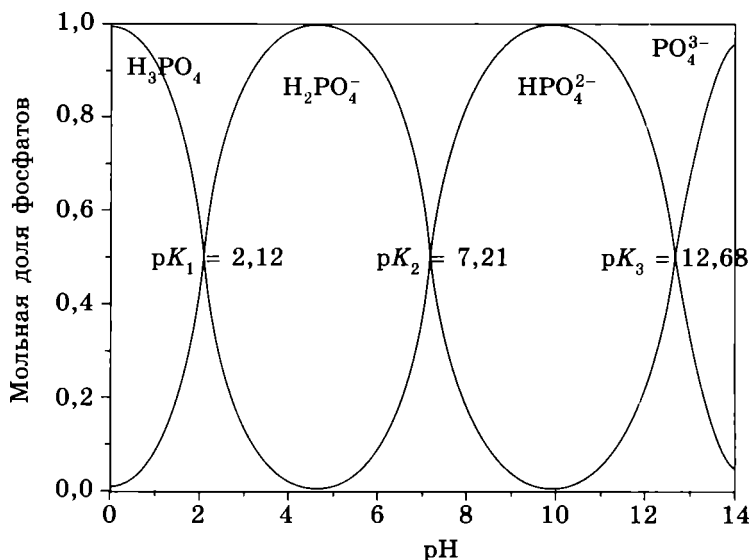


Рис. 5.1. Зависимость состава раствора H_3PO_4 от pH

Для расчёта состава раствора необходимо знать константу гидролиза:

$$K_h = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]},$$

которую можно выразить через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты HA:

$$K_h = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-][\text{H}^+]} \cdot ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})}.$$

Константа диссоциации кислоты находится в знаменателе, поэтому чем слабее кислота, тем сильнее идёт гидролиз её соли. Это — проявление общего правила:



Чем сильнее кислота HA, тем слабее сопряжённое ей основание A^- , и наоборот.

Это правило подтверждается простым соотношением между показателями кислотности $\text{p}K_a$ и основности $\text{p}K_b$ в сопряжённой паре:

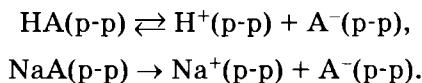
$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_w = 14.$$

Из неорганических солей сильнее всего гидролизованы растворимые фосфаты и силикаты. Равновесия гидролиза по катиону рассматривают аналогично гидролизу по аниону.

Раствор, содержащий смесь слабой кислоты HA и сопряжённого ей основания A^- (в виде соли), обладает буферными свойствами. *Буфер-*

ный раствор способен реагировать как с кислотами, так и с основаниями, поэтому добавление к нему сильной кислоты или основания не вызовет резкого изменения кислотности среды.

Кислотность буферного раствора зависит от соотношения концентраций кислоты и соли. Рассмотрим диссоциацию в растворе, содержащем слабую одноосновную кислоту и её натриевую соль:



Добавление соли к раствору кислоты увеличивает концентрацию аниона $[\text{A}^-]$ и тем самым смещает равновесие диссоциации кислоты влево, подавляя её диссоциацию. В результате равновесная концентрация кислоты практически равна её начальной концентрации: $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] \approx C_{\text{HA}}$, а в концентрацию аниона подавляющий вклад вносит диссоциация соли: $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] + C_{\text{NaA}} \approx C_{\text{NaA}}$. Подставим эти соотношения в константу равновесия:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}.$$

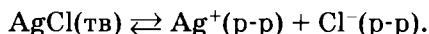
Зная концентрации соли и кислоты, находим концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}}$$

и водородный показатель буферного раствора:

$$\text{pH} = -\lg \left(\frac{K_a C_{\text{HA}}}{C_{\text{NaA}}} \right) = \text{p}K_a + \lg \left(\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} \right).$$

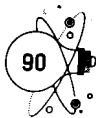
Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы равновесия — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе AgCl :



Константа этого равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(\text{тв})]}.$$

Концентрация твёрдого вещества $[\text{AgCl}(\text{тв})]$ остаётся при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают $\text{ПР}(\text{AgCl})$. Его используют для расчёта растворимости соли в раз-



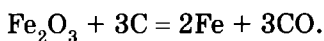
личных условиях. В насыщенном растворе чистого хлорида серебра $[Ag^+] = [Cl^-] = ПР^{1/2}$.

Как и все другие константы равновесия, ПР любого малорастворимого вещества зависит от температуры.

Глава 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

► § 6.1. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

На ранних этапах развития химии понятия «окисление» и «восстановление» связывали с переходом атомов кислорода от одного вещества к другому. Например, при реакциях горения образуется один или несколько оксидов — веществ, более богатых кислородом, чем исходное соединение, поэтому вместо слова «горение» иногда используют термин «окисление», т.е. добавление атомов кислорода. Реакции, противоположные окислению, называли восстановлением. Если окисление — это добавление атомов кислорода, то восстановление — это, напротив, потеря кислорода. Характерный пример — промышленное получение железа из его оксида при взаимодействии с коксом (углём):



В этой реакции углерод приобретает атомы кислорода и окисляется, а оксид железа(III) — вещество, богатое кислородом, отдаёт атомы кислорода и восстанавливается. Вещество, которое окисляется, называют *восстановителем*, а вещество, которое восстанавливается, называют *окислителем*.



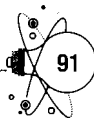
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Восстановление и окисление неотделимы друг от друга.

Если в химической реакции есть хотя бы один окислитель, то обязательно должен быть и восстановитель.

Реакции, в которых происходят окисление и восстановление, так и называют — окислительно-восстановительными реакциями.

Приобретение и потеря атомов кислорода — лишь частный случай окислительно-восстановительных реакций. В более общей электронной теории окисление и восстановление связывают с переносом электронов между атомами. В рамках электронной теории:



**Окисление — потеря электронов,
восстановление — приобретение электронов.**



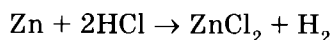
Элемент, который теряет электроны и тем самым увеличивает свою степень окисления (так как электрон имеет отрицательный заряд), называют восстановителем. Вещество, которое содержит элемент-восстановитель, также называют восстановителем. Восстановитель в процессе реакции окисляется. Аналогично элемент, который получает электроны и поэтому понижает свою степень окисления, называют окислителем. Вещество, которое содержит элемент-окислитель, также называют окислителем. Окислитель в процессе реакции восстанавливается.

Таблица 6.1

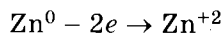
Общие свойства окислителя и восстановителя

Окислитель	Восстановитель
принимает электроны	отдаёт электроны
понижает степень окисления	повышает степень окисления
отдаёт атомы О или принимает атомы Н	принимает атомы О или отдаёт атомы Н
восстанавливается	окисляется

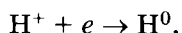
Любая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух процессов (полуреакций): окисления и восстановления. Так, например, реакция растворения цинка в соляной кислоте



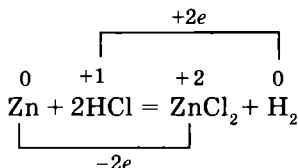
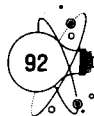
состоит из полуреакции окисления цинка (Zn^0 — восстановитель)



и полуреакции восстановления водорода (H^+ — окислитель)



Окислительно-восстановительная реакция сводится к переносу электронов от восстановителя к окислителю. Общее число электронов в результате реакции не изменяется, поэтому число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Следовательно, в данной реакции на каждый атом цинка должно приходиться два атома водорода:



Атомы хлора в данной реакции не изменяют степень окисления и в полуреакциях не участвуют.

К сильным окислителям относятся простые вещества, соответствующие самым типичным неметаллам, а также многие вещества, в которых элементы находятся в высших (или высоких) степенях окисления (табл. 6.2). Элемент, находящийся в высшей степени окисления, может быть только окислителем.

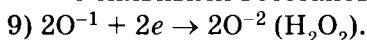
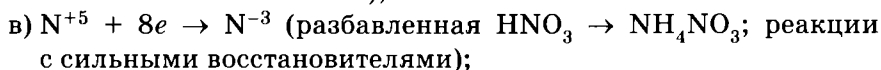
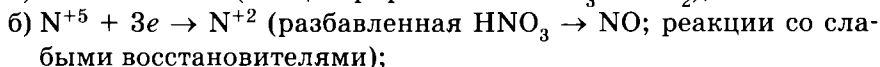
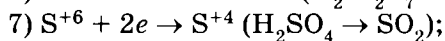
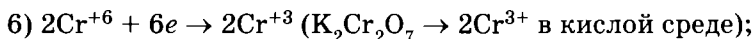
Таблица 6.2

Типичные сильные окислители

Класс соединений	Вещества-окислители
Простые вещества	O_2 , O_3 , галогены F_2 , Cl_2 , Br_2 (I_2 — слабый окислитель)
Оксиды	MnO_2 , CrO_3 , PbO_2 , N_2O , NO_2
Кислоты	H_2SO_4 (только концентрированная), HNO_3 , HClO , HClO_4 (конц)
Соли	KMnO_4 (в кислой среде), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде), KClO_3 , CaOCl_2 (хлорная известь), NaNO_2 (в кислой среде)
Пероксиды и надпероксиды	H_2O_2 , Na_2O_2 , KO_2

Самые распространённые полуреакции восстановления окислителей:

- 1) $\text{O}_2 + 4e \rightarrow 2\text{O}^{-2}$;
- 2) $\text{O}_3 + 6e \rightarrow 3\text{O}^{-2}$;
- 3) $\text{F}_2 + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$;
- 4) $\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$;
- 5) а) $\text{Mn}^{+7} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ ($\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ в кислой среде);
б) $\text{Mn}^{+7} + 3e \rightarrow \text{Mn}^{+4}$ ($\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_2$ в нейтральной среде);
в) $\text{Mn}^{+7} + e \rightarrow \text{Mn}^{+6}$ ($\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{MnO}_4$ в щелочной среде);



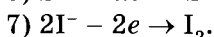
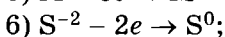
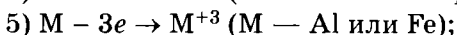
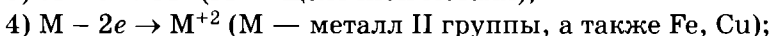
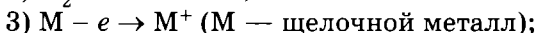
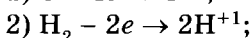
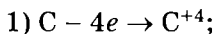
Хорошими восстановителями являются простые вещества — активные металлы, некоторые неметаллы и соединения, в которых элементы находятся в низших (или низких) степенях окисления (табл. 6.3). Элемент, находящийся в низшей степени окисления, может быть только восстановителем.

Таблица 6.3

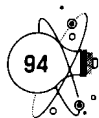
Типичные сильные восстановители

Класс соединений	Вещества-восстановители
Простые вещества	щелочные металлы: Li, Na, K металлы IIA группы: Mg, Ca, Sr, Ba алюминий Al водород H_2 углерод C
Оксиды	CO
Соли	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$, KI, FeCl_2 , SnCl_2
Водородные соединения неметаллов	HI, H_2S , PH_3 , NH_3 (в газовой фазе)
Гидриды металлов	NaN, CaH_2

Самые известные полуреакции окисления восстановителей:



Восстановительную активность металлов и окислительную способность их ионов в водном растворе оценивают с помощью специального ряда: *ряд напряжений металлов* — последовательность металлов, вы-



строенная в порядке уменьшения их восстановительной способности в водном растворе. Его также называют рядом стандартных электродных потенциалов металлов.

сила восстановителей

←
Li, K, Ba, Ca, Na, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Au.
Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Na⁺, Al³⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, H⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Au³⁺.

сила окислителей
→



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Вещества, в которых элементы находятся в промежуточных степенях окисления, способны быть и окислителями, и восстановителями, т.е. проявлять двойственную окислительную природу (табл. 6.4). К таким относятся многие простые вещества-неметаллы.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов.

1. Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем больше его восстановительная способность и тем меньше окислительная способность его иона в растворе.

2. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее его.

3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.

4. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее марганца, вытесняют водород из воды.

Теоретически и окислителем, и восстановителем может быть любое вещество, в котором один из элементов имеет промежуточную степень окисления между низшей и высшей.

Таблица 6.4

Некоторые вещества, которые могут быть и окислителями, и восстановителями

Вещество	Полуреакции окисления и восстановления
SO ₂	$S^{+4} - 2e \rightarrow S^{+6}$ (SO ₂ — восстановитель) $S^{+4} + 4e \rightarrow S^0$ (SO ₂ — окислитель)
H ₂ O ₂	$2O^{-1} - 2e \rightarrow O_2$ (H ₂ O ₂ — восстановитель) $2O^{-1} + 2e \rightarrow 2O^{-2}$ (H ₂ O ₂ — окислитель)

Окончание таблицы

Вещество	Полуреакции окисления и восстановления
HNO_2	$\text{N}^{+3} - 2e \rightarrow \text{N}^{+5}$ (HNO_2 — восстановитель) $\text{N}^{+3} + e \rightarrow \text{N}^{+2}$ (HNO_2 — окислитель)
S	$\text{S}^0 - 4e \rightarrow \text{S}^{+4}$ (S — восстановитель) $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{-2}$ (S — окислитель)

Реакции, в которых один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем, т.е. сам себя окисляет и восстанавливает одновременно, называют *диспропорционированием*. Характерные реакции такого рода — взаимодействие некоторых неметаллов со щелочами. Реакции диспропорционирования даны в приложении 6.

Для составления уравнений ОВР необходимо предсказать продукты, записать схему реакции, а затем найти стехиометрические коэффициенты. Для предсказания продуктов реакции между заданными веществами есть чёткий алгоритм, состоящий из трёх этапов.

1. Определение элемента-окислителя и элемента-восстановителя.
2. Определение новых степеней окисления окислителя и восстановителя. Для этого используют правило: чем более сильный окислитель участвует в реакции, тем больше электронов отдаёт восстановитель и тем выше поднимается его степень окисления. Например, H_2S под действием слабых окислителей превращается в S ($\text{S}^{-2} - 2e \rightarrow \text{S}^0$), а под действием сильных окислителей, находящихся в избытке, — в H_2SO_4 : ($\text{S}^{-2} - 8e \rightarrow \text{S}^{+6}$). Аналогично, чем более сильный восстановитель участвует в реакции, тем больше электронов принимает окислитель и тем сильнее понижается его степень окисления. Например, HNO_3 под действием слабых восстановителей превращается в NO_2 ($\text{N}^{+5} + e \rightarrow \text{N}^{+4}$), а под действием сильных восстановителей — в NH_4NO_3 ($\text{N}^{+5} + 8e \rightarrow \text{N}^{-3}$).

3. Учёт характера среды. Надо определить, в виде каких соединений существуют окисленные и восстановленные элементы в данной среде — кислой, щелочной или нейтральной (табл. 6.5).

Таблица 6.5

Формы существования некоторых элементов в кислой и щелочной среде

Элемент, степень окисления	Кислая среда (H_2SO_4)	Щелочная среда (KOH)
Типичный металл Пример: Fe^{+2}	Соль FeSO_4	Гидроксид Fe(OH)_2



Окончание таблицы

Металл, у которого гидроксид — амфотерный Пример: Al^{+3}	Соль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Комплексный гидроксид $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$
Типичный неметалл Пример: P^{+5}	Кислота H_3PO_4	Соль K_3PO_4

Расчёт коэффициентов в уравнении окислительно-восстановительной реакции основан на *электронном балансе*, в котором рассматривают изменение степеней окисления путём отдачи или принятия электронов. Метод электронного баланса включает два этапа:

1) записывают уравнения полуреакций окисления и восстановления и подсчитывают число электронов, отдаваемых восстановителем, и число электронов, принимаемых окислителем;

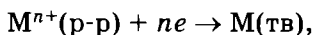
2) каждое уравнение полуреакции умножают на такие целые числа, чтобы количества отданных и принятых электронов совпали, после чего умноженные уравнения полуреакций складывают и получают суммарное уравнение ОВР.

Существуют и другие способы нахождения коэффициентов в уравнениях ОВР, например электронно-ионный баланс, кислородный баланс.

► § 6.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для количественной характеристики силы окислителей и восстановителей используют понятие «*электродный потенциал*».

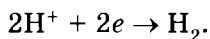
Если металлический электрод поместить в раствор, содержащий ионы того же металла, на электроде спустя некоторое время установится равновесие:



а между металлом и раствором возникнет разность электрических потенциалов, которую называют *электродным потенциалом* и обозначают $E_{\text{М}^{n+}/\text{М}}$. Электродный потенциал измеряют в вольтах, $[E] = \text{В}$. Он зависит от природы металла, концентрации ионов в растворе и температуры. Аналогичная разность потенциалов возникает и в электродах всех других типов. Главная причина её появления — разделение зарядов (ионов и электронов) между различными частями системы. Если концентрации всех ионов равны 1 моль/л, а давления газов — 1 бар (100 кПа), то электродный потенциал называют *стандартным* и обозначают E° .

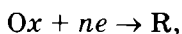


Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения. Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют водородный электрод, в котором протекает реакция:



Для этого электрода стандартный потенциал при всех температурах принят равным нулю, $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$.

Стандартный электродный потенциал (другое название — стандартный окислительно-восстановительный потенциал, или редокс-потенциал) показывает силу окислителя и восстановителя, участвующих в электродной реакции. Любую электродную реакцию можно записать в виде:

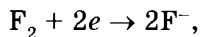


где Ox — окисленная форма, R — восстановленная форма.

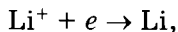
Чем больше E° , тем сильнее Ox как окислитель и тем слабее R как восстановитель, и наоборот.



Так, наибольшим стандартным потенциалом характеризуется реакция



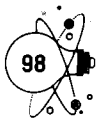
следовательно, фтор — самый сильный из окислителей, а фторид-ион — самый слабый восстановитель из приведённых в таблице. Наименьший стандартный потенциал в водном растворе — у реакции восстановления иона лития:



поэтому ион Li^+ — самый слабый из окислителей, а металлический литий — самый сильный восстановитель в водной среде.

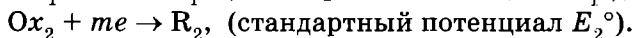
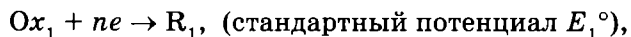
Стандартный потенциал каждой полуреакции зависит от температуры. В справочниках обычно приводят значения потенциалов при $T = 298 \text{ K}$.

Последовательность металлов, выстроенную в порядке увеличения стандартных электродных потенциалов $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ$ в водном растворе, называют *электрохимическим рядом напряжений* металлов, или рядом активности металлов. Его свойства описаны в § 6.1. Металлы, расположенные левее водорода, имеют отрицательный электродный потенциал ($E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ < 0$) и способны вытеснять водород из растворов кислот. Металлы правее водорода имеют положительный электродный потенциал ($E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^\circ > 0$) и являются слабыми восстановителями: они не реаги-

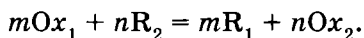


руют с обычными кислотами и растворяются только в кислотах-окислителях. Соответствующие ионы металлов, такие как Ag^+ или Au^{3+} , — сильные окислители.

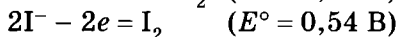
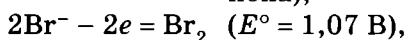
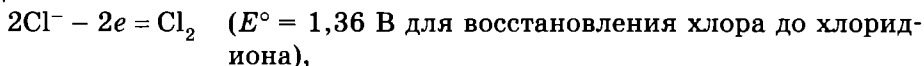
Сравнивая между собой стандартные потенциалы двух полуреакций, можно определить, в каком направлении пойдёт та или иная ОВР в стандартных условиях. Пусть имеются две полуреакции:



Если $E_1^\circ > E_2^\circ$, то Ox_1 будет окислителем, а R_2 — восстановителем и в растворе со стандартными концентрациями 1 моль/л самопроизвольно пойдёт реакция:

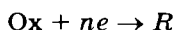


Так, например, все полуреакции окисления галогенид-ионов до свободных галогенов



могут быть реализованы в стандартных условиях при использовании в качестве окислителя оксида свинца(IV) ($E^\circ = 1,46 \text{ В}$) или перманганата калия ($E^\circ = 1,52 \text{ В}$). При использовании дихромата калия ($E^\circ = 1,35 \text{ В}$) в стандартных условиях удаётся окислить только бромид и иодид-ионы. Наконец, использование в качестве окислителя 1 М раствора соли железа(III) ($E^\circ = 0,77 \text{ В}$) позволяет осуществить только реакцию с участием иодид-ионов.

При сравнении окислительной или восстановительной способности разных веществ надо учитывать, что электродный потенциал зависит от концентрации ионов в растворе. Эта зависимость описывается *уравнением Нернста*, которое для полуреакции



имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}},$$

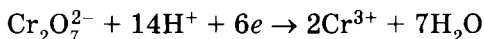
где c_{Ox} и c_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм (моль/л), E° — стандартный потенциал, R — газовая постоянная, $F = 96\,485 \text{ Кл/моль}$ — постоянная Фарадея, T — абсолютная температура. Если в реакции участвуют газы, то вместо концентраций в уравнение Нернста подставляют давления (в барах). Чистые вещества в твёрдом и жидком состоянии не входят в это уравнение, так как их концентрации постоянны.



Подставляя в уравнение Нернста табличную температуру $T = 298 \text{ К}$ и значения констант и переходя от натурального логарифма к десятичному, получим форму уравнения, в которой оно чаще всего употребляется:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}.$$

Например, для полуреакции восстановления дихромата калия в кислой среде



уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,0591}{6} \lg \frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} c_{\text{H}^+}^{14}}{c_{\text{Cr}^{3+}}^2}.$$

(растворитель, в данном случае воду, обычно в уравнении Нернста не учитывают). В него входит концентрация ионов H^+ , поэтому окислительно-восстановительный потенциал дихромата зависит от кислотности среды. С учётом того, что $\lg c_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, находим:

$$E = \left(E^{\circ} + \frac{0,0591}{6} \lg \frac{c_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{c_{\text{Cr}^{3+}}^2} \right) - 0,138 \text{ pH}.$$

С увеличением кислотности среды потенциал растёт. Благодаря этому в сильноокислой среде дихромат калия становится способен окислять хлорид-ионы до свободного хлора.

Измерения электродных потенциалов можно использовать для определения концентраций ионов в растворе. Так, если в электродном процессе участвуют ионы водорода, то с его помощью можно измерить pH раствора. В частности, для этого подходит водородный электрод. Его электродный потенциал описывается уравнением Нернста:

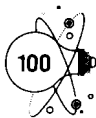
$$E = E^{\circ} - 0,0591 \text{ pH} - 0,0296 \lg p_{\text{H}_2}.$$

При постоянном давлении потенциал водородного электрода является линейной функцией pH.

► § 6.3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Некоторые окислительно-восстановительные реакции могут протекать только под действием электрического тока. Такие процессы называют *электролизом*. Отличие электролиза от обычных реакций заключается в том, что полуреакции разделены в пространстве.

Катод при электролизе имеет отрицательный заряд, поэтому к нему притягиваются положительные ионы — *катионы*, в полуреакции может



также участвовать вода. Частицы на катоде принимают электроны и тем самым являются окислителями. Анод имеет положительный заряд, на нём реагируют отрицательно заряженные ионы — *анионы*, а также вода. Эти частицы отдают электроны и являются восстановителями.

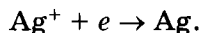
**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Восстановление происходит на катоде, окисление происходит на аноде.

Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при электролизе, составляется из уравнений полуреакций на катоде и аноде.

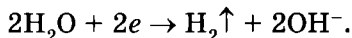
В водном растворе на катоде могут протекать следующие процессы:

1. Если металл стоит в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются ионы металла и выделяется металл в свободном виде, например:

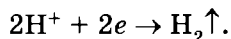


Если в растворе есть несколько таких катионов, то первым выделяется металл, стоящий в ряду напряжений правее всего.

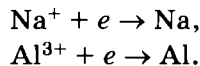
2. Если металл стоит в ряду напряжений левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливается вода с выделением водорода:



Активные металлы в водном растворе выделяться на катоде не могут. Водород выделяется и при электролизе растворов сильных кислот. В этом случае окислителем является не вода, а катионы водорода:



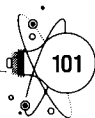
В расплавах солей или оксидов металлов из катионов есть только катионы металлов, поэтому на катоде можно получить любой металл, например:



3. Если металл стоит в ряду напряжений правее алюминия, но левее водорода, то на катоде могут одновременно выделяться и металл, и водород.

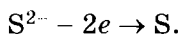
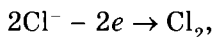
**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

На катоде выделяется или металл, или водород, или металл и водород вместе.



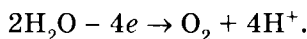
Процессы, протекающие на аноде, определяются материалом анода. На инертном, или нерастворимом, аноде (графит, платина) возможны следующие процессы окисления:

1. Если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они:

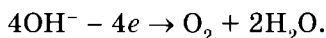


Исключение — ионы F^- , в водном растворе на аноде они не окисляются.

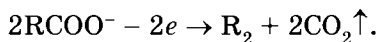
2. Если ионы кислотного остатка содержат атомы кислорода (SO_4^{2-} , NO_3^-), то окисляются не они, а вода с выделением кислорода:



3. При электролизе растворов щелочей также выделяется кислород, но при этом окисляется не вода, а гидроксид-ионы:



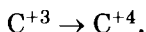
4. При электролизе солей карбоновых кислот на аноде окисляются анионы кислотного остатка:



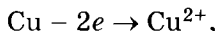
ВАЖНО ЗНАТЬ!

На нерастворимом аноде выделяется или кислород, или продукт окисления аниона кислотного остатка.

Окислению подвергаются атомы углерода карбоксильной группы:

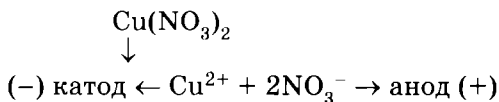


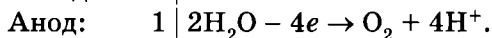
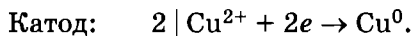
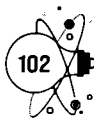
Если анод растворимый (медь, никель), то на нём происходит окисление материала анода, и металл переходит в раствор в виде ионов, например:



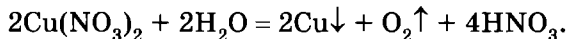
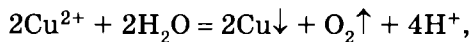
а анионы, содержащиеся в растворе, не изменяются.

Рассмотрим в качестве примера электролиз водного раствора нитрата меди(II) на инертных электродах. В растворе находятся ионы Cu^{2+} и NO_3^- , которые под действием электрического тока направляются к соответствующим электродам:





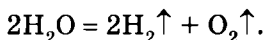
Суммарное уравнение:



Если для электролиза раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в качестве анода взять медную пластинку, то на катоде выделяется медь, а на аноде вместо воды окисляется материал анода — медь, которая в виде ионов Cu^{2+} переходит в раствор.

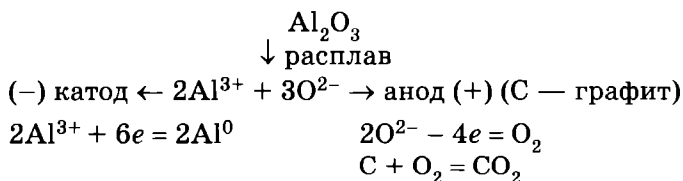
Таким образом, электролиз растворов солей с растворимым анодом сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

При электролизе водных растворов сильных кислородсодержащих кислот (H_2SO_4 , HNO_3), щелочей и солей активного металла и кислородсодержащей кислоты на катоде выделяется водород, на аноде кислород, и электролиз сводится к разложению воды:

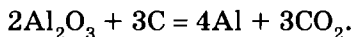


Количество вещества, содержащегося в растворе, при этом не изменяется.

Для получения активных металлов (калия, алюминия и др.), легко вступающих во взаимодействие с водой, применяют электролиз *расплава* солей или оксидов, например:



Мы видим, что на аноде происходит дополнительная реакция — окисление материала анода кислородом. Суммарное уравнение электролиза:



В основе расчётов по уравнениям электролиза лежит идея о том, что электроны — такие же участники электродных реакций, как и химические частицы, и к ним можно применять законы химической стехиометрии. Число молей электронов рассчитывают через заряд Q , прошедший через раствор или расплав:

$$\nu(e) = Q / F,$$

где F — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов:

$$F = e N_A = 96\,485 \text{ Кл/моль.}$$

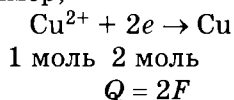
Заряд равен произведению силы тока I на время t (продолжительность электролиза):

$$Q = I t.$$

Зная количество электронов, можно по уравнениям электродных реакций найти количества веществ, выделившихся на электродах. Из приведённых формул и стехиометрических соотношений следуют законы электролиза, которые были сформулированы в XIX веке М. Фарадеем.

Первый закон Фарадея: масса вещества, выделившегося на электроде, пропорциональна количеству электричества: $m \sim Q$.

Второй закон Фарадея: для разряда одного моля ионов необходимо количество электричества, равное заряду иона, умноженному на постоянную Фарадея. Например,



► § 6.4. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Химические реакции способны не только потреблять, но и производить электрическую энергию. Это реализуется в электрохимических цепях — системах, состоящих из двух электродов, помещённых в раствор электролита или в два разных раствора, находящихся в контакте друг с другом. Такие цепи способны производить электричество, поэтому их называют *химическими источниками тока*. Источником электрической энергии является энергия Гиббса протекающей в системе ОВР.

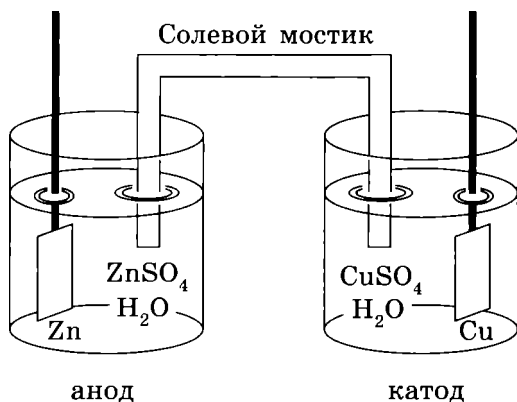
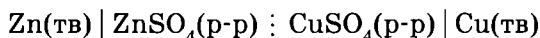


Рис. 6.1. Медно-цинковый источник тока

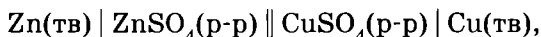
Как и при электролизе, в химических источниках тока реакции окисления и восстановления протекают на разных электродах, т.е. разделены в пространстве. Электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*; а электрод, на котором имеет место восстановление, — *катодом*. В простейших лабораторных устройствах электроды разделены пористой перегородкой или солевым мостиком, который предотвращает смешивание растворов, но не препятствует прохождению электрического тока (рис. 6.1).

Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Разность потенциалов на концах цепи называют *электродвижущей силой (ЭДС)*.

Для обозначения химических источников тока принята следующая форма записи (на примере медно-цинкового элемента):

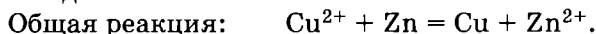


или



где сплошная вертикальная линия $\mid$ обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия $:$ — границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия $\parallel$ — солевой мостик. Анод записывают слева, а катод — справа. Принято также указывать агрегатное состояние всех частиц, участвующих в электродном процессе, например Zn(тв) или $\text{Zn}^{2+}(\text{р-р})$.

Реакции на отдельных электродах (полуреакции), как окислительные, так и восстановительные, обычно представляют как реакции восстановления, поэтому общая реакция в гальваническом элементе записываются как разность между реакциями, протекающими на катоде и аноде:



ЭДС цепи равна разности потенциалов катодной и анодной полуреакции:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов:

$$E^{\circ} = E_{\text{к}}^{\circ} - E_{\text{а}}^{\circ}.$$

Отсюда следует, что стандартный потенциал любого электрода равен ЭДС химического источника тока, в котором данный электрод соединён со стандартным водородным электродом (для которого $E^{\circ} = 0$), и концентрации всех ионов в растворе равны 1 моль/л.

Электрические свойства химического источника тока однозначно связаны с термодинамическими свойствами химической реакции, в нём протекающей. ЭДС E источника тока пропорциональна энергии Гиббса ΔG химической реакции:

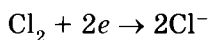
$$\Delta G = -nFE,$$

где n — число электронов, переносимых от восстановителя к окислителю. Стандартная ЭДС точно так же связана со стандартной энергией Гиббса реакции:

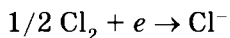
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Эти два соотношения позволяют определить, в каком направлении будет самопроизвольно протекать та или иная окислительно-восстановительная реакция. Реакция (так, как она записана в схеме цепи) может протекать самопроизвольно только, если для неё $\Delta G < 0$ и, следовательно, ЭДС положительна, $E > 0$. Если же ЭДС элемента отрицательна, то в цепи не будет тока: при подключении внешнего источника тока сможет происходить только обратная реакция.

ЭДС элемента и электродные потенциалы зависят от состава раствора, но не от его количества. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный коэффициент энергия Гиббса реакции ΔG и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются. Например, для полуреакций



и



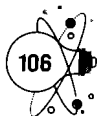
значение стандартного окислительно-восстановительного потенциала одно и то же, $E^\circ = 1,36 \text{ В}$.

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

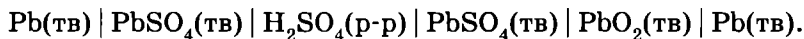
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right).$$

По периодичности действия все химические источники тока подразделяют на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* — это источники одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. Пример гальванического элемента — медно-цинковый элемент.

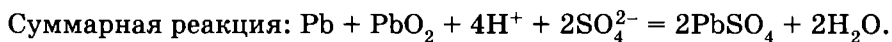
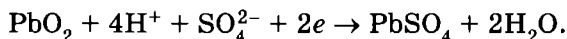
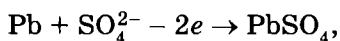
Аккумуляторы можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происхо-



дит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Среди аккумуляторов самым распространённым является свинцовый:

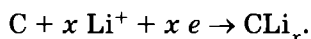


Один его электрод состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30%-й водный раствор H_2SO_4 . На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



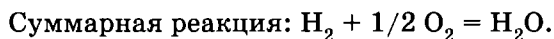
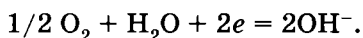
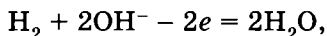
При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при зарядке — справа налево.

В литиевых аккумуляторах действующим компонентом положительных электродов служит смешанный оксид лития и кобальта, а отрицательных — углерод. Проводящей основой является графит. В циклах зарядки/разрядки происходят следующие обратимые полуреакции:



Места для размещения ионов и атомов лития располагаются между слоями графита.

Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В топливных элементах в качестве окислителя обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — водород, гидразин, метанол или углеводороды. Наиболее известным является водородно-кислородный топливный элемент, в котором используются пористые угольные электроды с нанесённым катализатором (мелкодисперсная платина), а в качестве электролита 30–40%-й водный раствор KOH . На электродах элемента протекают следующие реакции:



Часть II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 7. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кислород — самый распространённый элемент на Земле, более того, кислород — очень реакционноспособный элемент, поэтому он входит в состав самых разнообразных соединений: природных ископаемых, воды, в состав биологически важных веществ. Поэтому классификацию неорганических соединений традиционно начинают с рассмотрения соединений элементов с кислородом, а именно с оксидов.

► § 7.1. ОКСИДЫ

Оксидами называют сложные вещества, состоящие из двух элементов, один из которых — кислород в степени окисления -2 .



Кислородные соединения химических элементов можно классифицировать по типу химических связей, по способности образовывать соли и по кислотно-основным свойствам.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

К оксидам не могут быть отнесены такие соединения, как H_2O_2 , Na_2O_2 (пероксид, содержащий ион O_2^{2-}), KO_2 (надпероксид, содержащий ион O_2^-) или KO_3 (озонид, содержащий ион O_3^-).

В зависимости от природы элементов, входящих в состав оксида, связь может изменяться от ионной (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, например Na_2O , CaO) до ковалентной (оксиды неметаллов и переходных металлов в высших степенях окисления, например CO_2 , P_2O_5 , Mn_2O_7).

Оксиды с *ионным* типом связи в твёрдом состоянии образуют ионные кристаллические решётки. Для них, как правило, характерны высокие температуры плавления, они не электропроводны в твёрдом состоянии, но проводят электрический ток в расплавах.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Диоксид кремния SiO_2 (кварц) — вещество с ковалентными связями, образует *атомную* кристаллическую решётку с высокой температурой плавления. Высший оксид азота N_2O_5 образует *ионную* кристаллическую решётку.

Оксиды с *ковалентным* типом связи в твёрдом состоянии образуют молекулярные кристаллические решётки. Это вещества с низкими или невысокими температурами плавления и кипения, неспособные проводить электрический ток ни в твёрдом, ни в жидком состоянии. Они могут представлять собой газы (SO_2 , NO_2), жидкости (H_2O , SO_3 , Mn_2O_7) или легколетучие твёрдые вещества (P_2O_5).

По способности образовывать соли оксиды делят на *солеобразующие* и *несолеобразующие* (например NO , N_2O и CO). Солеобразующие оксиды подразделяют на основные, амфотерные и кислотные (схема 7.1).

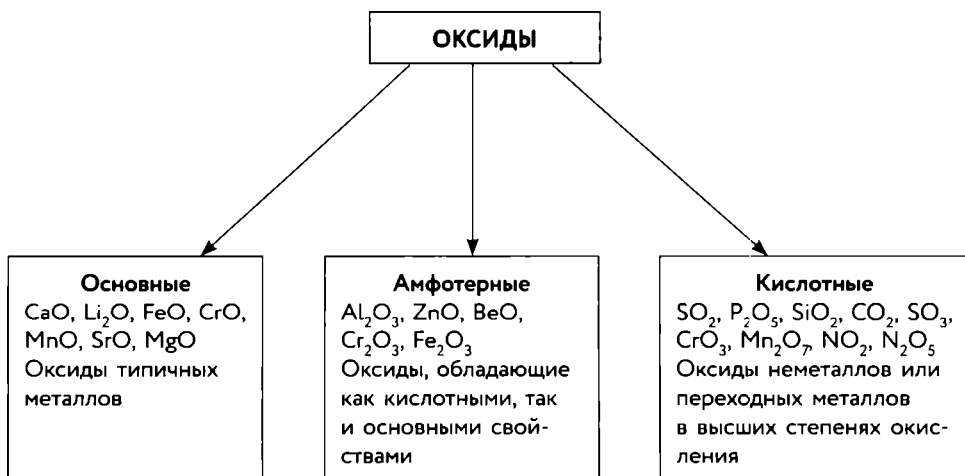


Схема 7.1. Классификация солеобразующих оксидов

Увеличение степени окисления элемента в оксиде приводит к ослаблению проявляемых им основных свойств и усилению кислотных. Так, оксид хрома(II) CrO является основным оксидом, оксид хрома(III) Cr_2O_3 амфотерен, а оксид хрома в высшей степени окисления +6 CrO_3 — кислотный оксид.

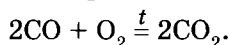
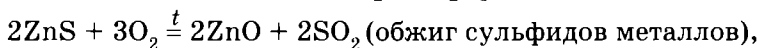
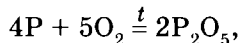
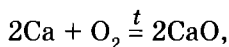


ВАЖНО ЗНАТЬ!

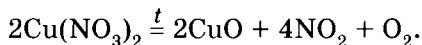
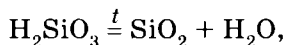
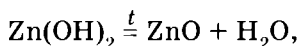
Метод окисления простых и сложных веществ кислородом практически неприменим для щелочных металлов (за исключением лития), которые при окислении обычно дают пероксиды и надпероксиды (см. главу 9).

Общие методы получения оксидов

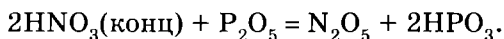
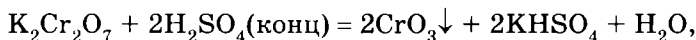
1. Окисление простых и сложных веществ кислородом:



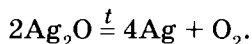
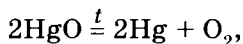
2. Разложение основных, амфотерных и кислотных (кислот) гидроксидов и солей:



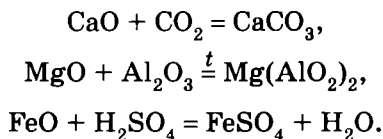
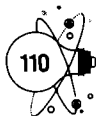
3. Кроме общих методов получения, для *кислотных* оксидов существует способ, основанный на получении кислоты, соответствующей этому оксиду, и дальнейшем её обезвоживании. В качестве водоотнимающих средств наиболее часто используются концентрированная серная кислота и оксид фосфора(V):



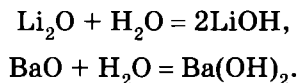
Основные оксиды. Основные оксиды представляют собой твёрдые кристаллические вещества с ионным типом связи, они обладают высокими температурами плавления и кипения и не разлагаются при нагревании. Исключение составляют оксиды ртути и серебра, легко разлагающиеся на простые вещества:



Основные оксиды при нагревании могут вступать в реакции с кислотными и амфотерными оксидами, а также с кислотами и амфотерными гидроксидами с образованием солей:

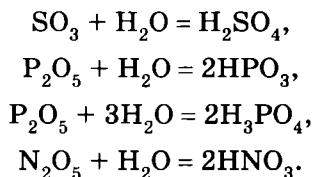


Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов реагируют с водой с образованием соответствующих оснований:

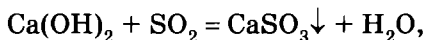


Остальные оксиды из-за нерастворимости соответствующих оснований с водой не реагируют.

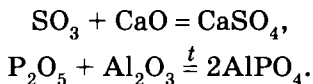
Кислотные оксиды. Большинство кислотных оксидов может взаимодействовать с водой с образованием кислот (именно поэтому они называются *ангидридами* соответствующих кислот):



Кислотные оксиды реагируют с растворимыми основаниями (щелочами):



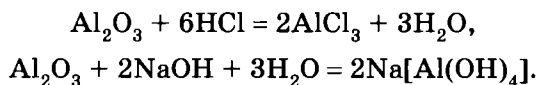
и взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами:

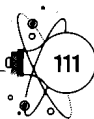


ВАЖНО ЗНАТЬ!

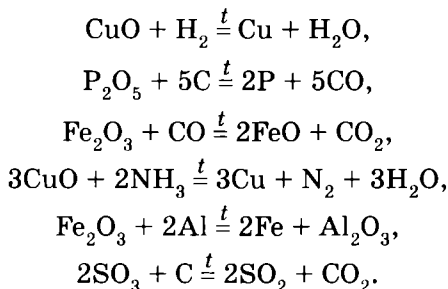
Амфотерный оксид железа(III) *не растворяется в разбавленных щелочах* (соответствующий гидроксокомплекс не образуется).

Амфотерные оксиды могут вступать в реакции, характерные как для основных, так и для кислотных оксидов. Амфотерные оксиды не растворяются в воде. К амфотерным оксидам относят оксид алюминия Al_2O_3 , оксид хрома(III) Cr_2O_3 , оксид бериллия BeO , оксид цинка ZnO , оксид железа(III) Fe_2O_3 и некоторые другие.

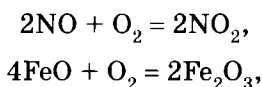




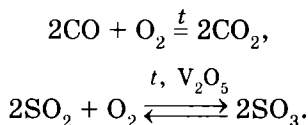
Почти все оксиды участвуют в реакциях *восстановления* до простых веществ или до оксида, в котором элемент проявляет меньшую степень окисления. Типичными восстановителями в подобных реакциях могут выступать водород, углерод, оксид углерода(II), аммиак, алюминий. Эти реакции протекают при нагревании:



Оксиды, образованные элементами в промежуточных степенях окисления, могут участвовать в реакциях *окисления*, повышая степень окисления элемента. Иногда для этого достаточно кислорода воздуха:



в других случаях требуются специальные условия (нагревание, катализатор):



► § 7.2. ГИДРОКСИДЫ ОСНОВНЫЕ И АМФОТЕРНЫЕ

Гидроксиды (или гидратированные оксиды) — сложные вещества, которые можно формально рассматривать как продукты взаимодействия оксидов соответствующих элементов с водой.



По аналогии с оксидами гидроксиды делятся на *основные*, *амфотерные* и *кислотные* (схема 7.2). Последние принято называть *кислотами*, их свойства будут рассмотрены далее в § 7.3. На схеме ниже каждому типу гидроксидов сопоставлены соответствующие им оксиды (основные, амфотерные и кислотные). Не все оксиды способны непосредственно реагировать с водой, образуя гидроксиды, и не все гидроксиды разлагаются при нагревании до оксида элемента и воды, однако степени окисления элемента в гидроксиде и соответствующем ему оксиде совпадают.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Исключением является кислотный оксид NO_2 (содержит азот в степени окисления +4), который при взаимодействии с водой диспропорционирует, давая две кислоты со степенями окисления азота +3 и +5 (HNO_2 и HNO_3).



Схема 7.2. Классификация гидроксидов и сопоставление с оксидами

Основные гидроксиды (основания) — это сложные вещества, при диссоциации которых в воде образуются катионы металла и гидроксид-ионы OH^- :

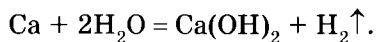
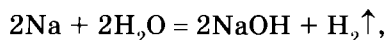


Основные гидроксиды бывают растворимыми в воде (в случае щелочных и щелочноземельных металлов их называют *щёлочами*) и нерастворимыми. Важнейшее различие между ними заключается в том, что из-за хорошей растворимости гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов концентрация ионов OH^- в растворах щелочей достаточно высока, а для нерастворимых оснований из-за очень низкой растворимости вещества концентрация OH^- очень мала.

Амфотерные гидроксиды — сложные вещества, в зависимости от условий способные проявлять свойства кислотных или основных гидроксидов. Это твёрдые, плохо растворимые в воде вещества.

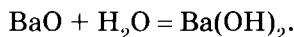
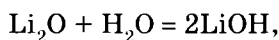
Способы получения гидроксидов

1. *Взаимодействие активных металлов с водой.* Этот способ подходит для щелочных и щелочноземельных металлов:

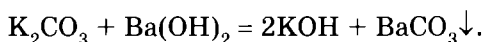


С остальными металлами подобные реакции или не происходят, или же в результате взаимодействия металла с водой (с парами воды) образуется не гидроксид, а оксид.

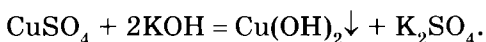
2. *Взаимодействие оксидов металлов с водой.* Этот способ подходит для металлов, гидроксиды которых растворимы:



3. *Реакции обмена.* Растворимые основания можно получить по реакции обмена, в этом случае, кроме основания, получается плохо-растворимая соль:



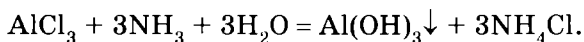
Плохорастворимые гидроксиды можно осадить, действуя хорошо растворимыми основаниями на соли металлов:



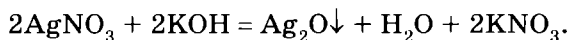
Этот метод синтеза неудобен для получения гидроксидов, обладающих амфотерными свойствами, так как при несоблюдении количества добавленного реагента может произойти растворение амфотерного гидроксида в избытке щёлочи и образование комплексной соли:



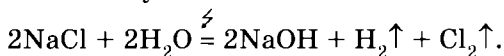
Поэтому для получения *амфотерных гидроксидов* в реакциях обмена часто используют раствор аммиака, в котором они не растворяются (этот способ не подходит для гидроксидов, катионы которых образуют аммиачные комплексы, например $\text{Zn}(\text{OH})_2$):



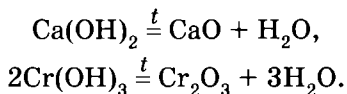
Гидроксиды серебра, ртути и одновалентной меди настолько легко разлагаются, что при попытке получить их обменной реакцией вместо гидроксидов выпадают в осадок оксиды соответствующих элементов:



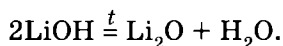
В *промышленности* щёлочи получают электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов с разделением катодного и анодного пространства диафрагмой (в качестве побочного продукта получается хлор, широко используемый в химическом синтезе):



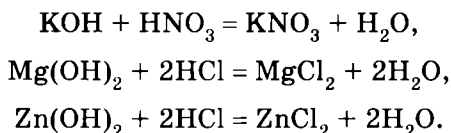
Химические свойства основных и амфотерных гидроксидов. Почти все основания (за исключением гидроксидов щелочных металлов) разлагаются при нагревании с образованием соответствующих оксидов и воды:



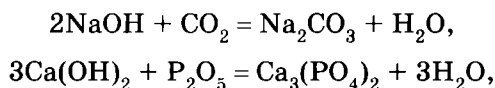
Из гидроксидов щелочных металлов аналогично разлагается только LiOH:



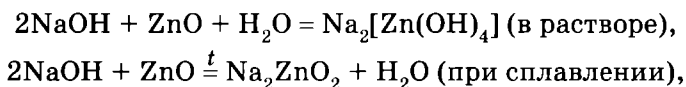
Наиболее характерной реакцией оснований является их взаимодействие с кислотами — реакция *нейтрализации*, в неё вступают щёлочи, нерастворимые основания и амфотерные гидроксиды:



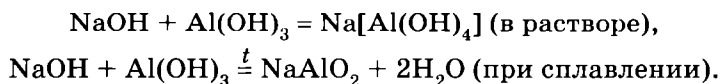
Основные гидроксиды (только щёлочи) реагируют с кислотными оксидами:



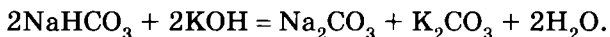
с амфотерными оксидами:



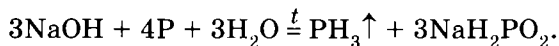
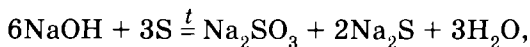
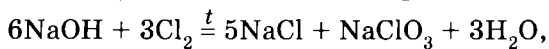
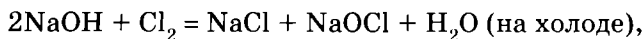
с амфотерными гидроксидами:



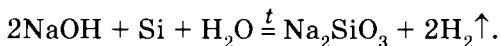
Основания реагируют с кислыми солями с образованием соответствующих средних солей:



С растворами щелочей способны реагировать некоторые неметаллы (галогены, сера, белый фосфор, кремний). При этом в случае галогенов, серы и белого фосфора происходят реакции *диспропорционирования*, когда неметалл одновременно понижает и повышает свою степень окисления. Степень диспропорционирования неметалла зависит от температуры, при которой проводится реакция:



Кремний в растворе щёлочи окисляется, и происходит выделение водорода:



► § 7.3. КИСЛОТЫ

Кислоты, или кислотные гидроксиды, — сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются ионы водорода и кислотного остатка.

Пример: $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$.

Если анион кислоты не содержит кислород, то такие кислоты называют *бескислородными* (HCl , H_2S). Очевидно, что HClO_4 и HNO_3 являются *кислородсодержащими* кислотами.

При взаимодействии кислоты с основанием ионы водорода кислоты заменяются катионами металла и образуются соли.

По числу ионов водорода, которые могут образовываться при диссоциации кислоты, кислоты делят на *одноосновные* (например, HF), *двуосновные* (H_2SO_4) и *трёхосновные* (H_3PO_4). Однако не всегда основность кислоты совпадает с числом атомов водорода в молекуле (см. § 8.4 о кислородсодержащих кислотах фосфора).

Названия кислот. Если кислородсодержащая кислота содержит неметалл в максимальной степени окисления, совпадающей с номером группы Периодической системы, то её название производится от названия неметалла с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая*. По мере понижения степени окисления неметалла суффиксы в названиях кислот изменяются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-овати-стая*:

HClO_4 — хлорная кислота

HClO_3 — хлорноватая кислота

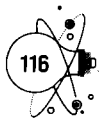
HClO_2 — хлористая кислота

HClO — хлорноватистая кислота

H_3PO_4 — ортофосфорная кислота

H_3PO_3 — фосфористая кислота

H_3PO_2 — фосфорноватистая кислота

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

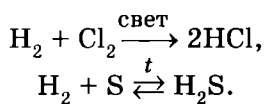
Для бескислородных кислот элементов главных подгрупп сила кислот увеличивается при движении по группе сверху вниз. Связано это с тем, что ионный разрыв связи Э–Н протекает тем легче, чем больше размер атома Э и, соответственно, длиннее связь. В ряду галогеноводородных кислот сила кислот возрастает от HF к HI, а в VI группе H_2S более сильная кислота, чем H_2O .

Если кислота не содержит кислород, то к названию неметалла добавляют *о* и окончание *-водородная*:

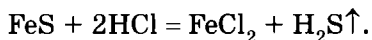
HI — иодоводородная кислота,

H_2S — сероводородная кислота.

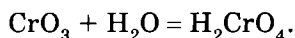
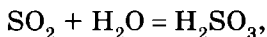
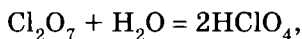
Получение кислот. Некоторые бескислородные кислоты могут быть получены непосредственным взаимодействием неметаллов с водородом:



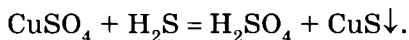
Более общим приёмом получения бескислородных кислот являются обменные реакции их солей с более сильными кислотами:



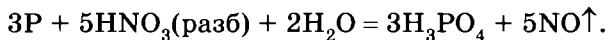
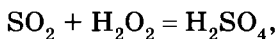
Кислородсодержащие кислоты могут быть получены при взаимодействии кислотных оксидов с водой:



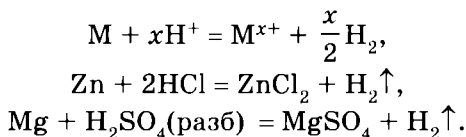
И бескислородные, и кислородсодержащие кислоты можно получить при помощи обменных реакций между соответствующими солями и другими кислотами, если в ходе реакции образуется газ или плохо растворимое соединение:



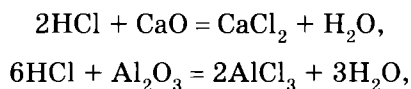
Иногда для получения кислот используют окислительно-восстановительные процессы:



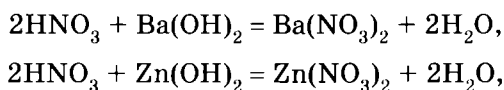
Химические свойства кислот. Общим свойством всех кислот-неокислителей является взаимодействие с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. Реакции сопровождаются выделением водорода, в ионном и молекулярном виде этот процесс можно записать следующим образом:



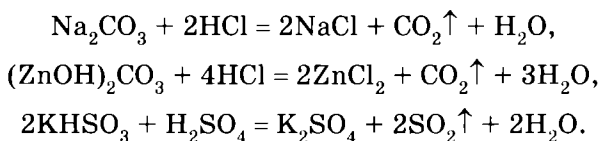
Важный тип реакций кислот — кислотно-основные взаимодействия с основными и амфотерными оксидами:



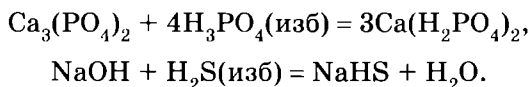
основными и амфотерными гидроксидами:



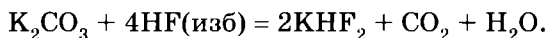
а также со средними, основными, а иногда и кислыми солями:



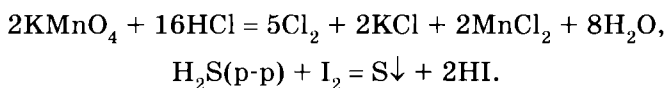
Образование кислых солей характерно для многоосновных кислот и плавиковой кислоты. Причина заключается в уменьшении значений ступенчатых констант диссоциации многоосновных кислот, что затрудняет образование средних солей (оно требует очень высокой концентрации гидроксид-ионов) и облегчает образование кислых в избытке кислоты:

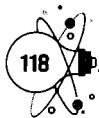


Процесс образования кислых солей плавиковой кислоты связан с образованием прочных межмолекулярных водородных связей в жидком фтороводороде или в его водных растворах:



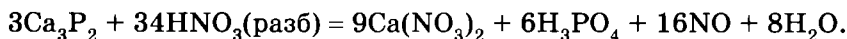
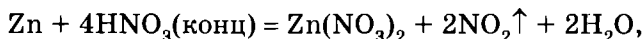
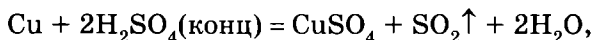
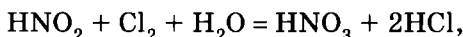
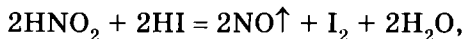
Многие кислоты способны вступать в окислительно-восстановительные реакции. Очевидно, что анионы бескислородных кислот в водном растворе могут проявлять только свойства восстановителя, поскольку содержат неметалл в отрицательной степени окисления:



**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Более сильные кислоты вытесняют слабые из их солей.

Кислородсодержащие кислоты, включающие центральный атом в промежуточной степени окисления, могут проявлять свойства как восстановителя, так и окислителя, в зависимости от свойств остальных участников окислительно-восстановительного процесса. Если центральный атом имеет максимальную степень окисления (S^{+6} , N^{+5} , Cr^{+6}), то кислота проявляет только окислительные свойства (H_2SO_4 является сильным окислителем только в концентрированных растворах):

**► § 7.4. СОЛИ**

Соли являются продуктами реакции нейтрализации — взаимодействия основания и кислоты.



Соли — сложные вещества, диссоциирующие в растворе на катионы металлов или аммония и анионы кислот.

Известны средние, кислые и основные соли, а также двойные, смешанные, комплексные соли и кристаллогидраты.



Схема 7.3. Классификация солей по составу

Другие типы солей:

- ▶ если соли разных металлов имеют одинаковый анион, то возможно образование *двойных солей*, содержащих два разных катиона и один анион: $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ (сильвинит), $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (алюмокалиевые квасцы), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (соль Мора);
- ▶ *смешанные соли*, которые содержат один катион и два разных аниона: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (апатит);
- ▶ *комплексные соли*, в состав которых входит *комплексный ион*, состоящий из центрального атома, связанного с несколькими лигандами: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (жёлтая кровяная соль, или гексацианоферрат(II) калия), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль, или гексацианоферрат(III) калия), $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ (тетрагидроксоалюминат натрия);
- ▶ *кристаллогидраты* — соли, содержащие молекулы *кристаллизационной воды*: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос).

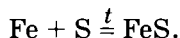
Названия солей. В названиях солей вначале упоминается название аниона, а затем катиона: карбонат натрия Na_2CO_3 .

Если соль образована бескислородной кислотой, то к названию неметалла добавляется окончание *-ид*, например: хлорид натрия NaCl , сульфид меди(II) CuS .

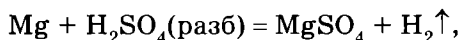
При наименовании солей кислородсодержащих кислот к названию неметалла добавляется окончание *-ат* для высших степеней окисления, *-ит* для более низких. В случае солей, образованных кислотами с самыми низкими положительными степенями окисления неметалла, используется приставка *гипо-*. Для солей хлорной и марганцевой кислот с максимальной степенью окисления хлора и марганца используется приставка *пер-*. Ниже приведены названия некоторых солей: нитрат хрома(III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, сульфат железа(II) FeSO_4 , гипохлорит калия KClO , хлорит калия KClO_2 , хлорат калия KClO_3 , перхлорат калия KClO_4 , марганат(VI) калия K_2MnO_4 , перманганат калия KMnO_4 . В названии кислоты соли атом водорода обозначается приставкой *гидро-*, а группа OH в основных солях — приставкой *гидроксо-*: NaHCO_3 — гидрокарбонат натрия, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — гидроксокарбонат меди.

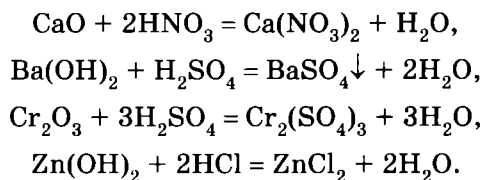
Получение солей

1. Соли бескислородных кислот могут быть получены при непосредственном взаимодействии металлов и неметаллов при нагревании:

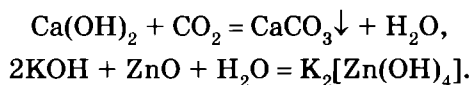


2. Взаимодействие кислот с металлами, основными и амфотерными оксидами и гидроксидами:

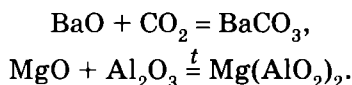




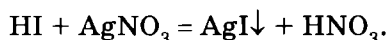
3. Реакции оснований с кислотными и амфотерными оксидами:



4. Средние соли получают реакцией между основными и кислотными или амфотерными оксидами:



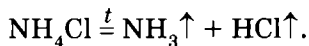
5. Для получения малорастворимых солей часто применяют обменные реакции:



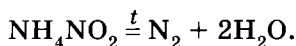
Химические свойства солей

1. Одной из наиболее важных характеристик солей является термическая устойчивость, на которую оказывает влияние природа как катиона, так и аниона. Учитывая разнообразие солей, выделим наиболее общие черты.

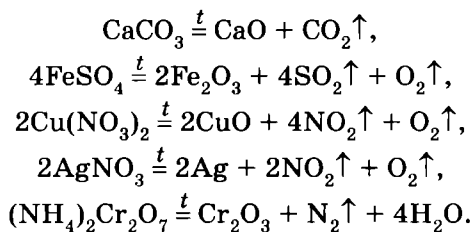
Крайне неустойчивыми являются соли аммония, не содержащие анион кислоты-окислителя. Уже при незначительном нагревании они разлагаются на аммиак и кислоту:



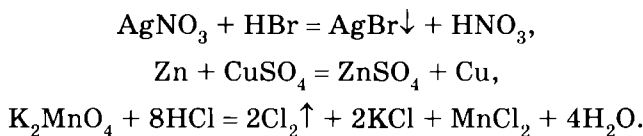
Если соль аммония содержит анион кислоты-окислителя, то при термическом разложении происходит окислительно-восстановительная реакция:



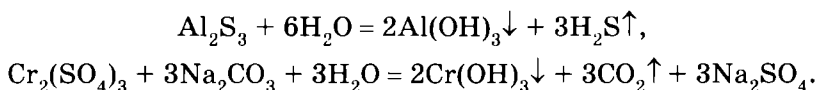
Термически нестабильными являются карбонаты, за исключением карбонатов щелочных металлов, из которых разлагается только карбонат лития, а также соли кислот, содержащих элементы в высшей степени окисления (нитраты, сульфаты, дихроматы):



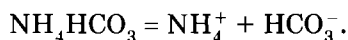
2. Соли могут вступать в разнообразные обменные и окислительно-восстановительные реакции, обусловленные химической природой катиона или аниона:



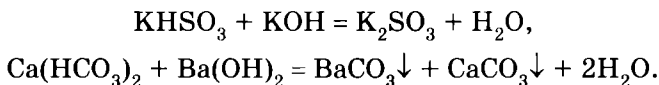
3. В водном растворе невозможно получить соли алюминия, трёхвалентных хрома и железа, образованные слабыми кислотами (угольной, сероводородной, сернистой и др.), так как происходит их необратимый гидролиз:



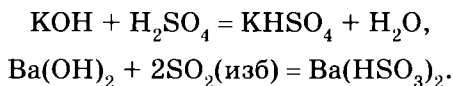
Свойства кислых солей и способы их получения. Кислые соли диссоциируют на катион металла или аммония и анион кислотного остатка, содержащий атом водорода:



Полученный анион способен к дальнейшей обратимой диссоциации с отщеплением иона H^+ . Как и кислоты, кислые соли участвуют в реакциях нейтрализации со щелочами с образованием соответствующих средних солей:



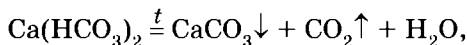
1. Основной способ получения кислых солей — взаимодействие основания с избытком кислоты или кислотного оксида:



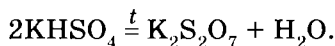
2. Взаимодействие средней соли с кислотой, содержащей тот же анион:

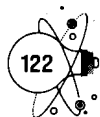


3. При термическом разложении кислых солей, образованных неустойчивыми кислотами (угольной, сернистой), получается соответствующая средняя соль:



а при нагревании кислых сульфатов или фосфатов отщепляется вода и образуется соль другой кислоты:





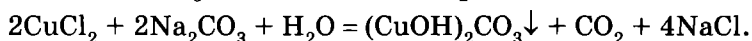
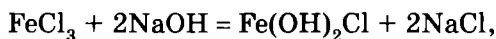
Свойства и способы получения основных солей

Основные соли образованы катионом металла, связанным с одной или несколькими OH-группами, и анионом кислотного остатка, например $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

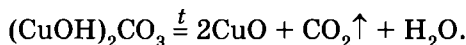
Как и основания, основные соли участвуют в реакциях нейтрализации с кислотами:



Способ получения основных солей — взаимодействие средних солей с недостатком щёлочи или с солями слабых кислот:



При термическом разложении основных солей образуются оксиды металла, неметалла и вода:



► § 7.5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ



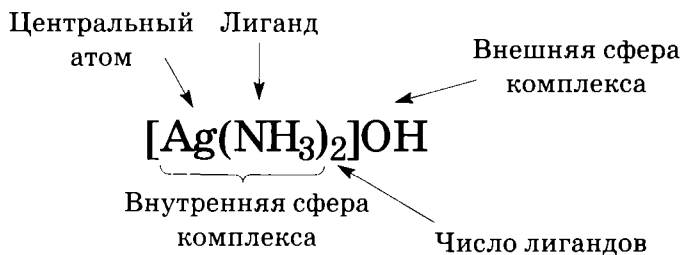
Комплексные, или координационные, соединения — сложные вещества, состоящие из комплексного иона и противоиона.

Комплексный ион состоит из *центрального атома* (комплексообразователя) и связанных с ним по донорно-акцепторному механизму молекул или ионов (*лигандов*). Лиганды образуют внутреннюю сферу комплекса, число донорных атомов лигандов, соединённых с центральным атомом, называют его *координационным числом*. Противоионы, окружающие комплекс, образуют внешнюю сферу комплекса. Связи во внутренней сфере комплекса образованы по донорно-акцепторному механизму (центральный атом — акцептор, лиганды — доноры пар электронов), связь между внутренней и внешней сферами комплекса — ионная. При записи формулы комплексную частицу заключают в квадратные скобки.



Выше приведён пример соли, анион которой является комплексным ионом. В этом соединении лигандом является ион CN^- , координационное число центрального атома — иона Fe^{3+} — равно шести. Ионы K^+ составляют внешнюю сферу комплекса, а сам комплекс имеет заряд -3 . Соединение называется гексацианоферрат(III) калия.

Комплексным может быть и катион, а лиганд — нейтральной молекулой, как в следующем примере:



Здесь центральный атом — ион Ag^+ , лиганд — молекула аммиака. Координационное число серебра равно двум. Называется это соединение гидроксид диамминсеребра(I).

Названия комплексных ионов строятся на основании следующих правил:

1. В названии комплексного соединения сначала указывают анион, потом — катион, независимо от того, какой из ионов является комплексным.

2. Число лигандов одного типа, расположенных вокруг центрального атома, указывают, используя греческие префиксы *моно-, ди-, три-, тетра-, пента-* и т.д.

3. Если лиганд — анион, его название имеет окончание *-о* (F^- — фторо-, Cl^- — хлоро-, OH^- — гидроксо-). Наименования нейтральных частиц сохраняются без изменений, за исключением H_2O — аква-, NH_3 — аммин-, CO — карбонил-.

4. Степень окисления центрального атома указывают в скобках римской цифрой.

Примеры комплексных соединений: $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат калия; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — хлорид тетраамминмеди(II); $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ — хлорид гексааквахрома(III); $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ — гексафтороалюминат натрия.

Как можно видеть из приведённых выше примеров, координационное число (КЧ) центрального атома может быть разным — наиболее часто встречаются комплексы с КЧ, равным 4 или 6, также есть много примеров соединений с КЧ центрального атома от 2 до 7, более высокие координационные числа также известны и встречаются в комплексах, но уже не так часто. Существует несколько факторов, влияющих на значение КЧ: размер центрального атома, электронная

конфигурация центрального атома, размеры и строение лиганда и др. Одними из наиболее распространённых координационных окружений являются октаэдрическое, тетраэдрическое и квадратное. Для металлов $4d$ и $5d$ ряда при КЧ 4 в большинстве случаев образуются квадратные комплексы, тогда как для $3d$ -элементов с КЧ 4 часто образуются тетраэдрические комплексы, реже — квадратные. Так же, как и для КЧ 4, для окружения с КЧ 6 возможны различные варианты расположения лигандов — это октаэдр и тригональная призма, последний тип окружения встречается реже. Для КЧ 7 и других также существует несколько вариантов расположения лигандов. Таким образом, при одинаковом КЧ центрального атома и составе комплекса возможно различное расположение лигандов в пространстве. Эта способность образовывать частицы одинакового состава, но разного строения приводит к тому, что для комплексных частиц возможно проявление изомерии. Изомерия — явление, связанное с существованием изомеров — частиц одинакового качественного и количественного состава, но разного строения. Ниже приведены некоторые возможные типы изомерии, наиболее часто встречающиеся в комплексных соединениях.

Геометрическая изомерия. Для квадратных и октаэдрических частиц состава $ML_2L'_2$ и $ML_4L'_2$ можно по-разному расположить лиганды в пространстве (и как результат — образуются *цис*- и *транс*-изомеры). Для октаэдрических частиц состава $ML_3L'_3$ различное взаимное расположение лигандов приводит к образованию *гран*- и *ос*-изомеров (иначе называют *fas*- и *mer*-изомеры).

Интересным видом *пространственной* изомерии является оптическая изомерия. Оптические изомеры соотносятся друг с другом как зеркальные отражения. Никаким поворотом частицы нельзя совместить один изомер с другим, как левую и правую руки (хиральность). Образование таких изомеров возможно для тетраэдрических комплексов с четырьмя различающимися лигандами, октаэдрических комплексов с шестью разными лигандами. Критерием наличия оптического изомера является отсутствие плоскости зеркального отражения у рассматриваемой комплексной частицы.

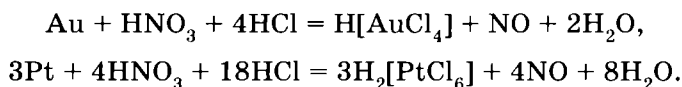
Некоторые типы изомерии обусловлены свойствами лигандов. Лиганды, координированные центральным атомом через один донорный атом, называются *монодентатными*. Есть большое число лигандов, которые содержат несколько донорных атомов. В тех случаях, когда возможна координация лиганда центральным атомом через несколько донорных атомов, мы говорим о *бидентатных* $[Cu(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$, *тридентатных*, *тетрадентатных* и т.д. лигандах. При координации центральным атомом *полидентатного* лиганда

через два и больше донорных атомов образуются хелатные циклы, которые повышают устойчивость комплексов. В химическом анализе часто используется полидентатный лиганд, который является динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, часто его называют ЭДТА, трилон Б, комплексон III, хелатон III и др. Одно из возможных его применений — определение жёсткости воды, т.е. содержания в ней катионов магния и кальция; этот лиганд используется для определения содержания и других катионов.

Для комплексной частицы, в состав которой, кроме монодентатных лигандов, входят бидентатные, также возможно образование *цис*-, *транс*-изомеров, оптических изомеров. Для комплексов с бидентатными лигандами возможно существование оптических изомеров.

В случае, когда в лиганде присутствуют два разных донорных атома, но центральный атом может координировать лиганд только через один из них, эти лиганды называют амбидентными. Примерами таких лигандов могут служить тиоцианат- $\text{—S—C}\equiv\text{N}^-$ и изотиоцианат-ион —N=C=S^- , нитрито- —ONO^- и нитро-группа —NO_2^- и другие. В случае роданид-иона возможна как функция мостика, так и терминальная координация лиганда только через атом серы или атом азота. В последнем случае говорят об изомерии связи. Для лиганда NO_2^- возможна координация через атом кислорода или атом азота, т.е. также возможна изомерия связи и говорят об образовании нитро-комплексов (координация через атом азота), или нитрито-комплексов (координация через атом кислорода). Мы рассмотрели наиболее простые примеры, но существуют и другие типы изомерии.

Комплексные соединения многочисленны благодаря разнообразию центральных атомов, их различных зарядовых и электронных состояний, огромному числу лигандов, а также варьированию условий синтеза. Образование комплексов влияет на проявляемые окислительные и восстановительные способности и может как усиливать, так и ослаблять данные свойства. Как пример — золото и платина не растворяются в азотной кислоте, а в «царской водке» растворение возможно благодаря образованию хлоридных комплексов:



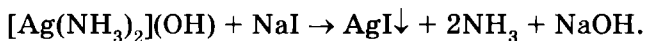
Растворение цинка в водном растворе аммиака также происходит благодаря образованию аммиачного комплекса:



Благодаря образованию различных комплексов можно проводить реакции, в которых будут осуществлены изменения степеней окисле-

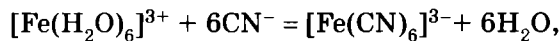
ния центрального атома таким образом, каким это невозможно для аквакомплексов.

Комплексы различаются кинетической и термодинамической устойчивостью. Кинетическая устойчивость комплексов характеризуется скоростью реакции обмена лигандами. Термодинамическая устойчивость связана с энергетическим состоянием комплексной частицы, в которое вносит вклад энергия образующихся связей между центральным атомом и лигандом, выгодность координационного окружения и дополнительная стабилизация из-за образования комплекса, вклад электронного состояния и др. При добавлении иодид-ионов в раствор, содержащий катионы диамминсеребра(I), происходит образование осадка:

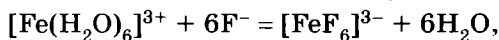
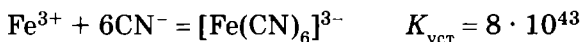


Если же взять как исходный другой комплекс — дицианоаргентат(I) натрия, то в этом случае осадка не образуется. Это связано с тем, что продуктом обеих реакций ожидается одно и то же плохорастворимое соединение — иодид серебра, а исходные комплексы, из которых в осадок необходимо связать катионы серебра, различаются своей термодинамической устойчивостью. Цианидный комплекс более устойчивый по сравнению с аммиачным, что и приводит к различиям в наблюдаемых взаимодействиях. Таким образом, чем выше термодинамическая устойчивость комплекса, тем сложнее его разрушить, т.е. разрушение комплекса возможно при более высоких концентрациях добавляемого реагента, более высокой температуре или при образовании как продуктов реакции более устойчивых соединений.

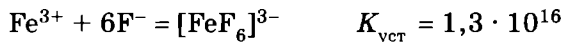
Термодинамическая устойчивость характеризуется константой устойчивости комплекса. Чем выше значение константы устойчивости, тем более термодинамически устойчивым является комплекс:



или



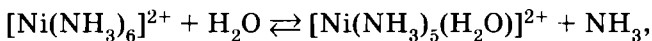
или



При растворении в воде комплексного соединения происходит реакция электролитической диссоциации на ионы внешней сферы и комплексный ион:

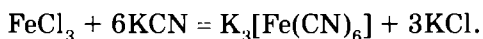
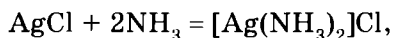


Далее комплексный ион участвует в обратимом процессе реакции обмена лигандами:

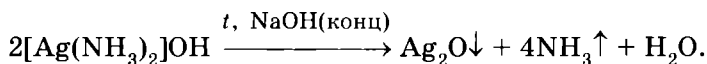
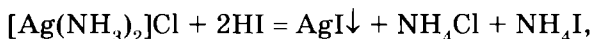


Если реакция обмена лигандами протекает очень быстро, то такие комплексы относят к лабильным. Если реакция обмена лигандами затруднена, протекает за большой промежуток времени, то такие комплексы относят к инертным. Для инертных комплексов можно выделить из раствора изомеры, что для лабильных обычно сделать не удаётся. Если говорить о возможности разрушения комплексов, то легче разрушить лабильный комплекс. Лабильность и инертность относится к кинетической устойчивости комплексов.

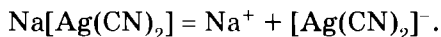
Получение. Для получения комплексных соединений используют прямое взаимодействие соли с лигандом:



Для разрушения комплексных соединений используют вещества, взаимодействие с которыми приводит к образованию малорастворимых соединений, содержащих центральный атом, или к удалению (связыванию) лиганда:



При диссоциации комплекса в растворе комплексный ион сохраняется:



Кристаллогидраты. При растворении в воде солей металлов происходит образование комплексов катиона металла с молекулами воды — аквакомплексов, например $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Часто аквакомплексы оказываются настолько прочными, что сохраняются в составе солей, выделяющихся из растворов, например $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вещества, включающие в себя воду, связанную координационными связями, называют *кристаллогидратами*. Свойства кристаллогидратов отличаются от свойств безводных солей, входящих в их состав. Например, кристаллогидрат состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос) имеет голубую окраску, а кристаллический безводный сульфат меди(II) — белый.

Названия кристаллогидратов строят, указывая степень гидратации численной приставкой к слову «гидрат», например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — пентагидрат сульфата меди(II) (медный купорос), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — декагидрат сульфата натрия (глауберова соль, мирабилит), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — дигидрат сульфата кальция (гипс).

Глава 8. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ

§ 8.1. ВОДОРОД. ВОДА. ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Водород — первый элемент в Периодической системе Д.И. Менделеева. Он находится в первом периоде, который содержит, кроме водорода, всего один элемент — гелий. Электронная конфигурация атома водорода — $1s^1$, и она определяет возможные степени окисления: -1 и $+1$ (схема 8.1). Химические свойства водорода обусловлены наличием на внешнем уровне, как и у других элементов IА подгруппы, единственного электрона, поэтому водород, подобно щелочным металлам, способен превращаться в положительно заряженный ион H^+ , отдавая электрон. Однако атом водорода в реакциях способен не только отдавать, но и присоединять электрон, подобно атомам галогенов, приобретая при этом электронную конфигурацию инертного газа гелия и образуя гидрид-ион H^- . В таком виде водород находится в соединениях с активными металлами (гидридах).

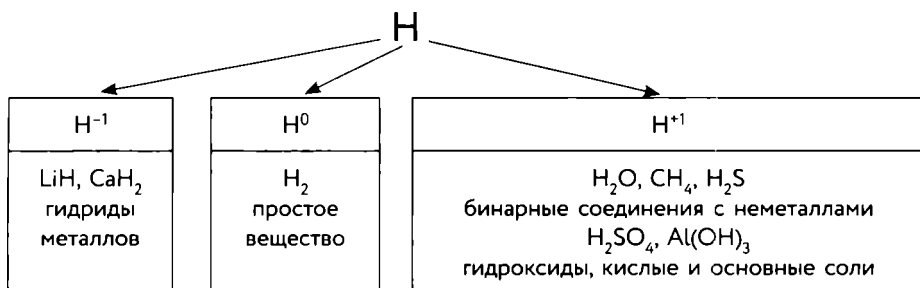


Схема 8.1. Степени окисления водорода в соединениях

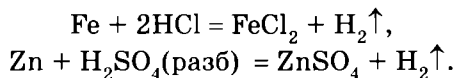
При обычных условиях молекулярный водород H_2 — бесцветный газ, без вкуса и запаха. Он плохо растворяется в воде.

У водорода есть три изотопа. Самый лёгкий из них, протий 1_1H , является наиболее распространённым. Изотоп 2_1H называется дейтерий, его обозначают D. Третий изотоп, радиоактивный тритий 3_1H , обозначают T.

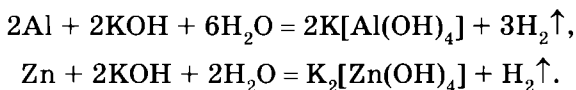
Распространённость в природе. Водород — самый распространённый элемент во Вселенной, он составляет до 90% Солнца и многих звёзд; гигантские планеты Солнечной системы Юпитер и Сатурн состоят в основном из водорода. Среди элементов, существующих на Земле, водород — девятый по распространённости. Он входит в состав воды, природного газа, нефти, а также во все животные и растительные организмы. В свободном состоянии водород на Земле практически не встречается.

Для **получения** водорода в лаборатории используют следующие способы:

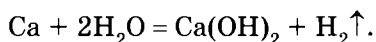
1. Взаимодействие металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода, с разбавленной серной или соляной кислотами:



2. Взаимодействие алюминия или цинка с водными растворами щелочей:



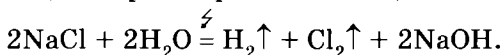
3. Взаимодействие кальция с водой:



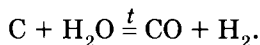
4. Гидролиз гидридов металлов (см. ниже).

В **промышленности** водород получают одним из следующих способов.

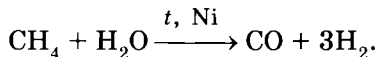
1. Электролиз водных растворов солей и щелочей:



2. Пропускание паров воды над раскалённым углём (коксом) при 1000 °С:

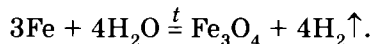


3. Конверсия метана при 900 °С:



Получаемая смесь водорода и угарного газа носит название «синтез-газ».

4. Железо-паровой метод, заключающийся в пропускании пара над раскалённым железом:

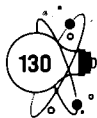


5. Крекинг и риформинг углеводородов нефти (глава 13). Водород получают в процессах крекинга и риформинга в качестве побочного продукта.

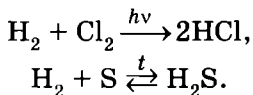


ВАЖНО ЗНАТЬ!

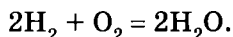
Благодаря своему электронному строению водород может проявлять как **окислительные**, так и **восстановительные** свойства.



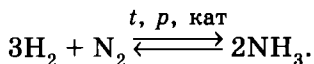
Водород — **восстановитель**. Наиболее активно водород взаимодействует со фтором, эта реакция происходит даже при очень низких температурах с сильным взрывом. Для начала взаимодействия водорода с хлором необходимо освещение или нагревание реакционной смеси, при нагревании водород обратимо реагирует также с другими неметаллами — бромом, иодом, серой:



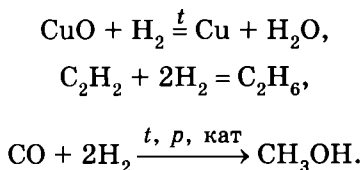
Реакция водорода с кислородом, инициируемая небольшим нагреванием или искрой, протекает со взрывом (поэтому смесь водорода с кислородом называется «гремучая смесь»):



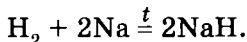
Для реакции с азотом необходимо наличие катализатора и повышенное давление:



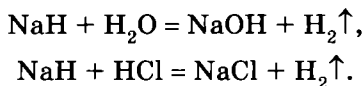
Водород нашёл широкое применение в качестве восстановителя, например в реакциях с оксидами металлов и непредельными углеводородами:



В реакциях с активными металлами водород проявляет **окислительные** свойства:



Гидриды активных металлов — твёрдые белые вещества ионного строения. Под действием воды или кислот гидриды разлагаются с выделением водорода:



Все гидриды щелочных металлов, за исключением гидрида лития, при нагревании разлагаются на металл и водород ещё до достижения температур плавления.

Применение водорода. Водород применяют для промышленного синтеза аммиака и других неорганических соединений, получения чи-

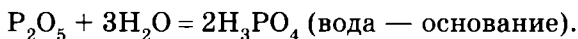
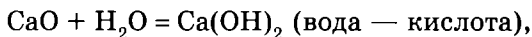
стых металлов, твёрдых жиров (маргарин), в процессах сварки и резки металлов водородно-кислородным пламенем, в переработке нефти и получении различных органических соединений.

Вода H_2O — самое распространённое водородное соединение на Земле. Вода — бесцветная жидкость, без вкуса и запаха, хороший растворитель. Многие физические свойства воды обусловлены межмолекулярными водородными связями. Вода — ковалентное соединение, связи O—H в её молекуле полярны.

Роль воды в жизни человека очень велика. Примерно две трети массы человеческого тела приходится на долю воды, и во многих пищевых продуктах высоко её содержание.

Реакции, в которых участвует вода, разнообразны.

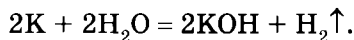
Вода обладает амфотерными свойствами, т.е. может проявлять как кислотные, так и основные свойства:



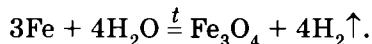
Некоторые соли могут необратимо разлагаться под действием воды (гидролиз):



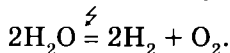
Вода вступает в *окислительно-восстановительные* реакции со щелочными, щелочноземельными металлами и алюминием, очищенным от оксидной плёнки:



Вода реагирует в виде пара с раскалённым железом (получение водорода) с образованием железной окалины:



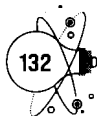
Вода разлагается под действием электрического тока:



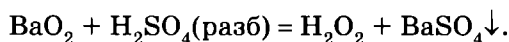
Чистая вода практически не проводит электрический ток, поэтому для получения водорода электролизу подвергают водный раствор какого-либо электролита, ионы которого не разряжаются на электродах.

Основное применение вода находит в качестве растворителя и реагента в разнообразных промышленных и научных целях.

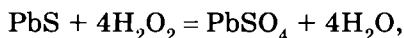
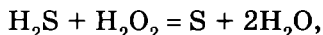
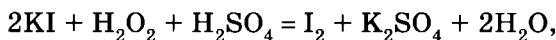
Пероксид водорода (перекись водорода) H_2O_2 — бесцветная, очень неустойчивая при комнатной температуре жидкость, концентрированные растворы H_2O_2 взрывоопасны (взрываются на свету). 30%-й раствор пероксида водорода в воде имеет техническое название «пергидроль».



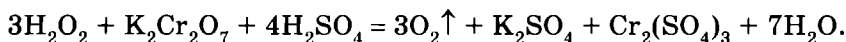
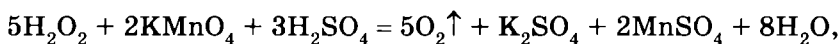
Основным способом *получения* пероксида водорода в лаборатории является обменная реакция между пероксидом бария и разбавленной серной кислотой:



Пероксид водорода может проявлять свойства как *окислителя* в реакциях с сильными восстановителями:

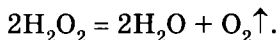


так и *восстановителя* при взаимодействии с сильными окислителями, при этом выделяется кислород:



Пероксид водорода смешивается с водой во всех отношениях, чистый H_2O_2 и концентрированные растворы взрываются на свету. Для предотвращения распада перекиси её растворы обычно хранят в тёмной посуде и на холоде.

Водные растворы пероксида водорода каталитически разлагаются при комнатной температуре с выделением кислорода:



На этом основано использование раствора H_2O_2 в медицине для обработки загрязнённых ссадин и небольших ран, для остановки капиллярных кровотечений. В домашних и автомобильных аптечках обязательно имеется пузырёк с 3%-м раствором перекиси. В пищевой промышленности H_2O_2 используют для дезинфекции оборудования. С помощью пероксида водорода обесцвечивают волосы перед окрашиванием.

► § 8.2. ГАЛОГЕНЫ

Элементы VIIA группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева называют **галогенами**. Мы будем рассматривать элементы, у которых есть стабильные изотопы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I. Астат At и теннессин Ts стабильных изотопов не имеют.

Галогены являются *p*-элементами, неметаллами, в их атомах все 7 валентных электронов находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего уровня. Электронная конфигурация валентных электронов в общем виде может быть представлена как ns^2np^5 , где n — номер внешнего уровня.

Близость электронной конфигурации атомов галогенов к конфигурации благородного газа приводит к проявлению галогенами сильных окислительных свойств и достаточно высокой устойчивости к окислению галогенид-ионов Hal^- . Как и в других группах периодической таблицы, окислительная способность простых веществ уменьшается сверху вниз по группе — от фтора к йоду, а восстановительные свойства как простых веществ Hal_2 , так и галогенид-ионов Hal^- увеличиваются от фтора к йоду (молекулярный фтор вообще не проявляет восстановительных свойств).

Таблица 8.1

Сравнительная характеристика галогенов

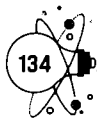
Галоген, обозначение	Электронная конфигурация	ЭО по Полингу	Простые вещества	Цвет	Е связи Hal-Hal, кДж/моль	Т пл., °С	Т кип., °С
F	$[\text{He}]2s^22p^5$	3,98	F_2	жёлтый	159	-219,6	-188
Cl	$[\text{Ne}]3s^23p^5$	3,16	Cl_2	жёлто-зелёный	242	-101	-34,4
Br	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$	2,96	Br_2	красно-бурый	193	-7,3	58,8
I	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$	2,66	I_2	чёрный, пары фиолетовые	151	113,6	184,4

Простые вещества состоят из двухатомных молекул Hal_2 , кристаллические решётки галогенов имеют молекулярное строение, что приводит к низким температурам плавления и кипения. При нормальных условиях фтор и хлор — газы, бром — жидкость, йод — кристаллическое вещество.

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Галогены реагируют с большинством неметаллов за исключением кислорода и азота.

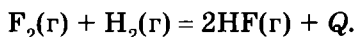
Между атомами галогенов в молекуле образуется ковалентная неполярная связь, поэтому они хорошо растворяются в неполярных растворителях, которыми часто являются органические вещества, — четы-



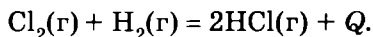
рѣхлористый углерод CCl_4 , гексан C_6H_{14} и др. В случае фтора из-за его высокой реакционной способности может протекать реакция с растворителем с разрывом связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ и образованием CF_4 и HF .

Благодаря тому, что для завершения электронной конфигурации атомов галогенов до конфигурации ближайшего благородного газа не хватает всего лишь одного электрона, галогены проявляют, в первую очередь, свойства окислителей.

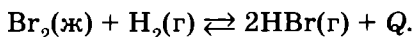
Реакция с водородом. Фтор реагирует с водородом со взрывом даже в темноте:



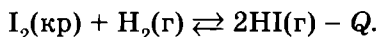
Для реакции водорода с хлором уже необходимы условия для начала цепной реакции. Это или освещение жѣстким излучением, или нагревание — ток водорода можно поджечь в атмосфере хлора:



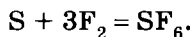
Взаимодействие водорода с бромом — ещѣ экзотермический, но уже обратимый процесс, для его протекания необходимо нагревание:



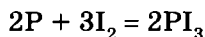
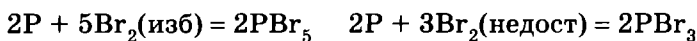
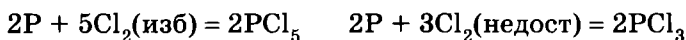
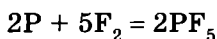
Взаимодействие водорода с иодом является обратимым процессом, образование иодоводорода — эндотермический процесс, в отличие от реакций образования остальных галогеноводородов. Для протекания реакции между иодом и водородом также необходимо нагревание:

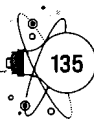


Реакции галогенов с серой приводят к образованию различных продуктов. В зависимости от условий можно получить фториды серы различного состава, но при прямом взаимодействии образуется высший фторид — бесцветный газ SF_6 :

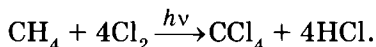


Реакция с фосфором также демонстрирует изменение окислительных свойств галогенов по группе: со фтором образуется высший фторид, трифторид можно получить косвенным путѣм; хлор и бром дают при прямом взаимодействии пентагалогениды при достаточном количестве галогена и тригалогениды — при его недостатке; с иодом образуется трийодид, высшего иодида не существует.

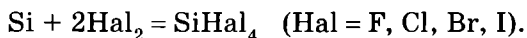




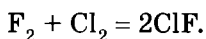
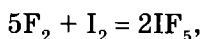
Реакции взаимодействия галогенов с элементами IVA группы — углеродом и кремнием — протекают по-разному. Углерод не реагирует с галогенами (со фтором в незначительном количестве может быть получен CF_4). Обычно галогениды углерода получают косвенным путём, например в результате реакций галогенирования органических соединений:



Кремний, как более реакционноспособный элемент, образует в результате прямого взаимодействия при нагревании тетрагалогениды:

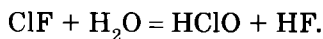
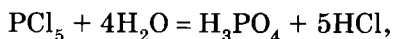
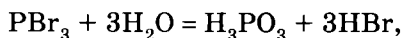
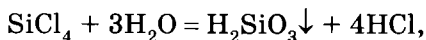


Кроме взаимодействия с *p*-элементами других групп, возможно и взаимодействие галогенов между собой. В зависимости от условий — температуры, концентрации реагентов, давления и др. возможно образование межгалогидных соединений различного состава, например:



Межгалогидные соединения имеют общую формулу XY_n , где X — атом более тяжёлого галогена, а Y — более лёгкий и более электроотрицательный атом ($n = 1, 3, 5, 7$).

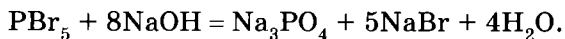
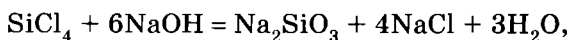
Все описанные выше бинарные соединения неустойчивы по отношению к воде — в результате их гидролиза образуются галогеноводороды и кислотные гидроксиды (кислоты) соответствующих элементов:

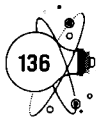


Межгалогидные соединения, включающие атомы иода и брома в степенях окисления, отличных от +5, при гидролизе подвергаются диспропорционированию:

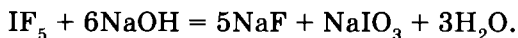


При взаимодействии бинарных соединений галогенов с растворами щелочей образуются соответствующие соли:

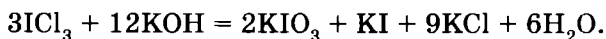




При взаимодействии межгалогидных соединений XY_n с растворами щелочей образуются соли соответствующих кислот:



Если в соединении XY_n атом X — это бром или иод в степени окисления, отличной от +5, то протекает реакция диспропорционирования:



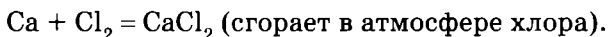
Исключением являются галогениды углерода CHal_4 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и высший фторид серы SF_6 , устойчивые к гидролизу в водных растворах при обычных условиях.



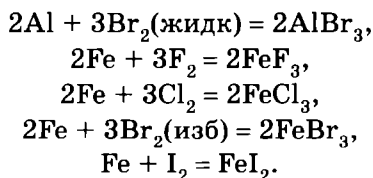
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Являясь сильными окислителями, галогены реагируют практически со всеми металлами.

Реакции металлов со фтором приводят к образованию фторидов металлов в высоких степенях окисления. При переходе от фтора к иоду степень окисления металла в соединениях уменьшается. Активные металлы при реакции с газообразными и жидкими галогенами часто воспламеняются, а для реакции менее активных металлов с галогенами необходимо нагревание:



Взаимодействие алюминия с бромом сопровождается выделением энергии в виде тепла и света:



Соединения галогенов с кислородом. Несмотря на то, что галогены не реагируют напрямую с кислородом, известно большое число бинарных кислородных соединений галогенов. Соединения фтора с кислородом (OF_2 , O_2F_2) следует рассматривать как фториды кислорода, а бинарные соединения с кислородом остальных галогенов являются оксидами. Наиболее устойчивы при нормальных условиях: Cl_2O (жёлто-оранжевый газ), ClO_2 (жёлто-бурый газ), Cl_2O_6 (красная жидкость), Cl_2O_7 (бесцветная маслообразная жидкость), I_2O_5 (бесцветные кристаллы).

Все эти соединения являются кислотными оксидами, при их взаимодействии с водой образуются соответствующие кислотные гидроксиды (кислоты), а при взаимодействии с растворами щелочей — соли:

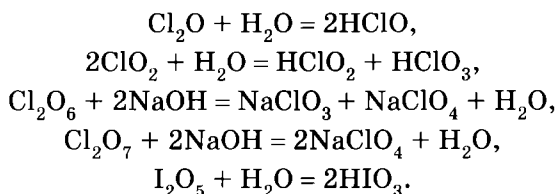
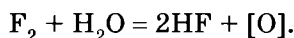


Таблица 8.2

**Названия кислородсодержащих кислот галогенов
и соответствующих солей**

Элемент	Степень окисления			
	+1	+3	+5	+7
Cl	HClO хлорноватистая гипохлориты	HClO ₂ хлористая хлориты	HClO ₃ хлорноватая хлораты	HClO ₄ хлорная перхлораты
Br	HBrO бромноватистая гипобромиты		HBrO ₃ бромноватая броматы	HBrO ₄ бромная перброматы
I	HIO иодноватистая гипоидиты		HIO ₃ иодноватая иодаты	HIO ₄ , H ₅ IO ₆ мета- и орто- иодная мета- и орто- периодаты

Реакции галогенов со сложными веществами. Взаимодействие с водой. Фтор является более сильным окислителем, чем все остальные галогены, и этим объясняется различие в реакциях с водой. При растворении фтора происходит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой фтор понижает свою степень окисления, образуя фторид-ион, а восстановителем служит кислород из молекул воды. Продуктами реакции являются различные частицы, содержащие кислород в более высокой степени окисления: H_2O_2 , O_2 , O_3 , HOF , O_2F_2 , OF_2 .

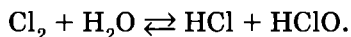


То, какой образуется продукт окисления кислорода, зависит от температуры, агрегатного состояния реагентов, кислотности среды.

Взаимодействие остальных галогенов с водой протекает иначе, так как из-за меньшей окислительной способности хлор, бром и йод не могут окислить кислород, входящий в состав молекул воды. Как было от-



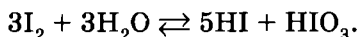
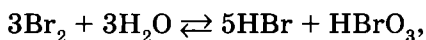
мечено, галогены, молекулы которых неполярны, плохо растворяются в полярном растворителе — воде. Растворимость меняется немонотонно и составляет в массовых %: 0,68 для хлора, 3,5 для брома, 0,03 для иода. Кроме растворения, протекает реакция диспропорционирования:



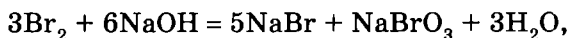
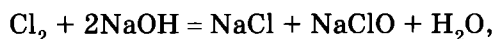
При нагревании хлорноватистая кислота разлагается, диспропорционируя:



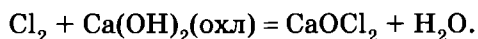
Устойчивость HNaIO уменьшается по группе сверху вниз, поэтому при взаимодействии с водой брома и иода образуются бромноватая HBrO_3 и иодноватая HIO_3 кислоты:



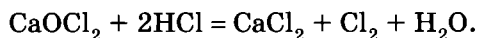
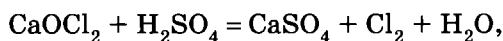
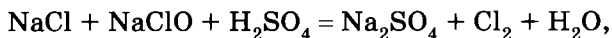
Равновесие в реакциях галогенов с водой смещено в сторону реагентов. Увеличить растворимость галогенов можно, если добавить в раствор щёлочи — в результате взаимодействия образуются соли соответствующих кислот и равновесие смещается в сторону продуктов реакции:



Интересна реакция хлора с суспензией гидроксида кальция при охлаждении. В результате этой реакции образуется смесь хлорида и гипохлорита кальция, которую иногда записывают как смешанную соль — хлорид-гипохлорит кальция CaOCl_2 . Это соединение также называют *хлорной*, или *белильной*, *известью*, оно является сильным окислителем и используется для дезинфекции и отбеливания.



Добавление кислоты, например серной, в раствор хлорида и гипохлорита способствует протеканию реакции сопропорционирования и приводит к смещению равновесия в сторону галогена:

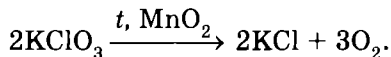


Из солей представляет интерес KClO_3 — хлорат калия, *бертолетова соль*. Разложение соли протекает по двум направлениям в зависимости от условий.

При разложении чистого хлората калия образуются две соли:

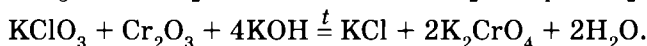
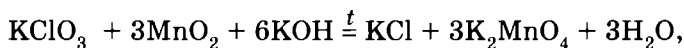


Добавление катализатора (MnO_2) приводит к понижению температуры разложения и образованию других продуктов:

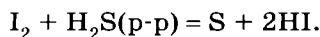
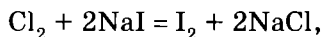
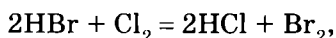
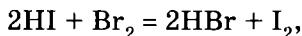
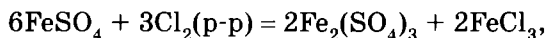
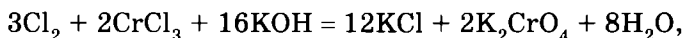
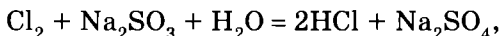


Ярко выраженные окислительные свойства солей обусловлены положительными степенями окисления хлора. Гипохлорит и хлорит натрия часто используют в качестве окислителей в растворах.

Хлорат и перхлорат калия применяют в качестве окислителя при проведении реакций между твёрдыми веществами:

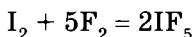


Галогены и их водные растворы являются сильными окислителями и способны окислить многие вещества, проявляющие восстановительные свойства, — сульфиды, сульфиты, более тяжёлые галогениды и т.д.:

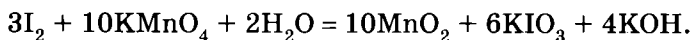
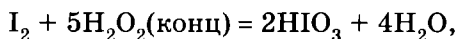
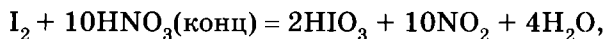
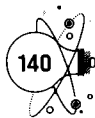


Последняя реакция в водном растворе протекает в прямом направлении, а в отсутствие воды — в обратном.

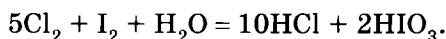
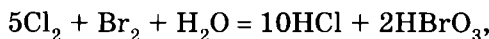
Восстановительные свойства галогенов. Галогены могут проявлять восстановительные свойства в реакциях друг с другом:



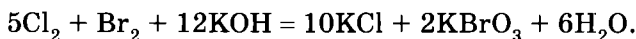
и с другими сильными окислителями. Наиболее характерны восстановительные свойства для иода:



Реакция между галогенами в водном растворе. При растворении в воде двух галогенов более лёгкие галогены проявляют окислительные свойства, а более тяжёлые — восстановительные:



Если реакция протекает в щелочном растворе, то образуются две соли:



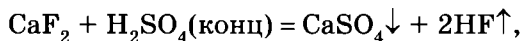
Соединения галогенов в низшей степени окисления. Безусловно, основное внимание при рассмотрении соединений галогенов в низшей степени окисления (–1) уделяется галогеноводородам.



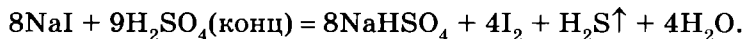
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Для получения бромоводорода и иодоводорода нельзя использовать взаимодействие соответствующих галогенидов с серной кислотой из-за окислительно-восстановительных реакций.

Галогены реагируют с водородом, как описано выше, однако это не является способом получения галогеноводородов. В лаборатории для получения фтороводорода и хлороводорода используют реакции фторидов и хлоридов с концентрированной серной кислотой:



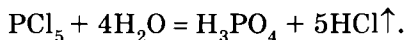
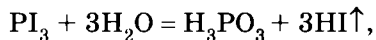
В некоторых задачниках и справочниках можно встретить информацию, что в ходе последней реакции образуется средний сульфат натрия, но это неверно. В концентрированной серной кислоте гидросульфат натрия растворяется плохо, и это приводит к образованию осадка этого соединения при протекании реакции.



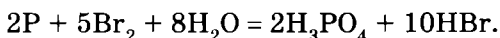
Для получения бромоводорода и иодоводорода используют реакцию соответствующих твёрдых галогенидов с концентрированной фосфорной кислотой, которая не является окислителем:



Другим способом получения галогеноводородов являются реакции гидролиза бинарных галогенидов *p*-элементов. Из-за высокой растворимости галогеноводородов для получения газообразных продуктов необходимо использовать небольшие количества воды:



Также можно использовать реакцию взаимодействия влажного фосфора с галогенами:



Все галогеноводороды при нормальных условиях являются газами с резким неприятным запахом. Температура плавления и кипения монотонно увеличивается от хлороводорода к иодоводороду, что связано с усилением межмолекулярного взаимодействия, температура кипения фтороводорода сильно выбивается из общей тенденции и имеет максимальное значение среди температур кипения в этом ряду соединений, а температура плавления превышает соответствующие значения для хлороводорода и бромоводорода. Аномальные значения температур фазовых переходов для HF связаны с образованием очень прочных водородных связей между молекулами фтороводорода.

Все галогеноводороды очень хорошо растворимы в воде: жидкий фтороводород смешивается с водой в любых соотношениях, в случае хлороводорода при н.у. в 1 объеме воды растворяются 507 объемов газа, для бромоводорода растворимость составляет 612 объемов в 1 объеме воды, а для иодоводорода — 250 объемов в 1 объеме воды.

В водном растворе галогеноводороды диссоциируют на ионы:



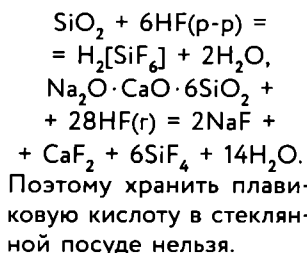
Раствор фтороводорода в воде называют *плавиковой* кислотой, раствор хлороводорода в воде — *соляной* кислотой. Плавиковая (или фтороводородная) кислота является кислотой средней силы, процесс её диссоциации на ионы в растворе обратим. Остальные галогеноводо-

ЭТО ИНТЕРЕСНО

Благодаря образованию водородных связей оказываются устойчивыми фрагменты HF_2^- и соответствующие соли тяжёлых щелочных металлов (гидрофториды KHF_2 , KH_2F_3).

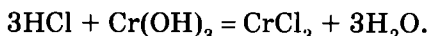
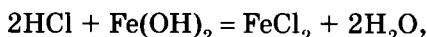
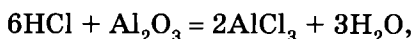
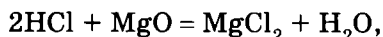
**ЭТО ИНТЕРЕСНО**

Интересной особенностью фтороводорода и плавиковой кислоты является способность реагировать с оксидом кремния и со стеклом:

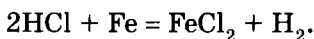
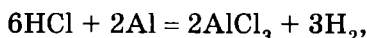


родные кислоты являются сильными кислотами, диссоциируют в водном растворе необратимо (полностью). Сила кислот увеличивается от HF к HI .

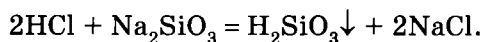
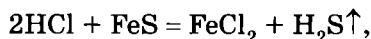
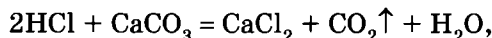
Соляная кислота — одна из самых распространённых кислот, её получают в промышленности в больших количествах. Она вступает во все реакции, характерные для сильных кислот. Соляная кислота реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами:



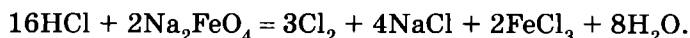
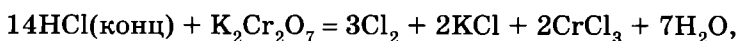
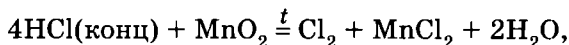
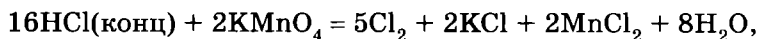
Соляная кислота реагирует с металлами, которые в ряду напряжений находятся левее водорода:



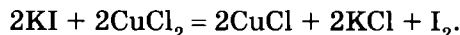
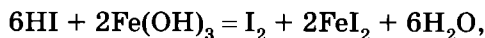
Соляная кислота реагирует с солями, образованными слабыми кислотами:



Галогенид-ионы проявляют восстановительные свойства. При реакции с сильными окислителями окисление галогенид-анионов обычно происходит до соответствующего галогена:

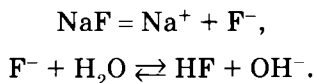


Восстановительные свойства усиливаются при переходе от F^- к I^- , что подтверждается следующими реакциями, характерными только для иодид-ионов:



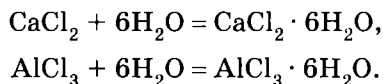
Большинство галогенидов металлов хорошо растворимы в воде. Наибольшее применение находят хлорид натрия для получения хлора и хлороводорода, фторид кальция для получения фтороводорода и фтора, криолит Na_3AlF_6 , используемый в промышленности при получении алюминия, иодид калия (наряду с иодатом) в качестве добавки к поваренной соли для уменьшения у населения дефицита йода в организме.

Водные растворы фторидов катионов сильных оснований имеют щелочную реакцию среды из-за гидролиза по аниону:

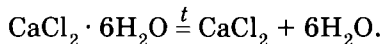


Водные растворы солей остальных галогенидов с катионами сильных оснований имеют нейтральную реакцию среды из-за отсутствия гидролиза.

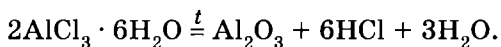
Получение безводных хлоридов. При кристаллизации хлоридов металлов из водных растворов в большинстве случаев образуются не безводные соли, а кристаллогидраты:



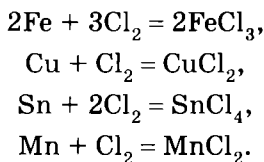
При нагревании кристаллогидратов образование безводных хлоридов возможно только в случае солей катионов, которым соответствуют сильные основания:



Нагреванием удалить воду и получить безводный хлорид удаётся только для небольшой части кристаллогидратов. Большинству катионов соответствуют основания слабые или средней силы и при нагревании происходит пиролиз, приводящий к образованию оксидов соответствующих металлов:

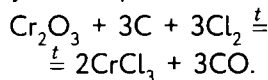


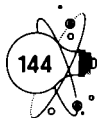
Безводные хлориды можно получить прямым хлорированием металлов:



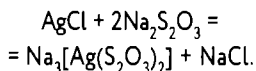
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Ещё одним способом получения безводных хлоридов является взаимодействие оксидов с углём и хлором. Из-за высокой прочности связи $\text{C}\equiv\text{O}$ кислород из оксида связывается с углеродом и образуется хлорид металла:



**ЭТО ИНТЕРЕСНО**

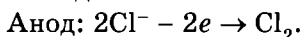
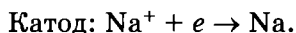
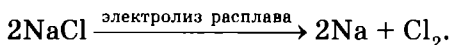
Все галогениды серебра можно растворить в растворе тиосульфата натрия за счёт образования комплексной соли серебра:



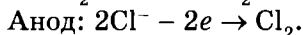
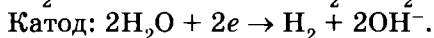
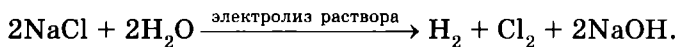
Нахождение в природе и способы переработки. Основные источники и крупнотоннажные производства. Природными источниками галогенов являются фториды и хлориды: галит (каменная соль) NaCl , флюорит или плавиновый шпат CaF_2 .

Обе эти соли являются ионными соединениями, кристаллическая структура первой из них представлена на рис. 3.3б.

Электролизом расплава хлорида натрия получают два важных продукта — металлический натрий и хлор.



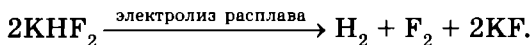
Востребован и другой технологический процесс — электролиз водного раствора хлорида натрия, продукты которого (щёлочь, водород и хлор) также очень важны:



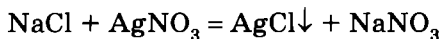
Фторид кальция используют для получения фтороводорода:



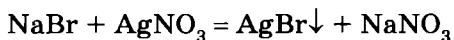
Для получения фтора используют электролиз расплава кислого фторида калия:



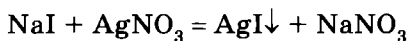
Качественные реакции. Образование плохорастворимых галогенидов используют для качественного определения катионов. Галогенид-ионы, за исключением фторида, образуют плохорастворимые соли с катионами серебра.



AgCl — белый творожистый осадок

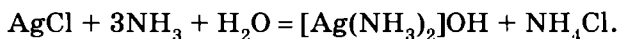


AgBr — очень светло-жёлтый осадок

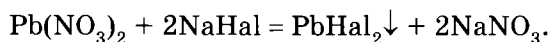


AgI — светло-жёлтый осадок

Хлорид и бромид серебра растворяются в водном растворе аммиака за счёт образования комплекса:



Катионы свинца(II) образуют плохо растворимые соли со всеми галогенид-анионами. Иодид свинца яркого золотисто-жёлтого цвета, все остальные галогениды свинца — белые:



Качественной реакцией на молекулярный иод служит реакция с крахмалом. В результате взаимодействия появляется интенсивное сине-фиолетовое окрашивание раствора.

► § 8.3. КИСЛОРОД И СЕРА (VIA ГРУППА)

Общая характеристика. К главной подгруппе шестой группы Периодической системы (VIA группа) относятся элементы кислород O, сера S, селен Se, теллур Te и радиоактивный полоний Po. Иногда для них используют групповое название *халькогены*. Конфигурация валентных электронов элементов VIA группы — ns^2np^4 , до образования устойчивой конфигурации благородного газа им не хватает двух электронов, поэтому они склонны проявлять окислительные свойства, причём при переходе от кислорода к сере и далее по подгруппе окислительная способность простых веществ ослабевает. Наибольшая окислительная способность у кислорода и серы, которые являются типичными неметаллами. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний — типичный металл. С увеличением атомного номера по подгруппе возрастают температуры плавления и кипения простых веществ.

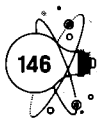


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Для всех элементов подгруппы, кроме полония, характерна низшая степень окисления -2 . Все элементы, за исключением кислорода, образуют соединения, где степень окисления равна $+4$ или $+6$.

Элемент кислород в свободном состоянии имеет две аллотропные модификации — кислород O_2 (газ без цвета и запаха) и озон O_3 (газ с характерным запахом).

Для серы также характерно наличие аллотропных модификаций. В обычных условиях устойчива ромбическая сера — твёрдое жёлтое вещество, при более высокой температуре — моноклинная сера, обе модификации состоят из циклических молекул S_8 . Также известна неустойчивая пластическая сера. Наиболее устойчива сера ромбическая, в неё при обычных условиях самопроизвольно превращаются и моноклинная, и пластическая модификации.



Нахождение в природе. Кислород — самый распространённый элемент на Земле, содержание O_2 в воздухе составляет 21% по объёму (остальное — 78% азота N_2 и 1% других газов). В земной коре содержится 49,13% кислорода (кварц, оксиды металлов, соли кислородсодержащих кислот), примерно 90% массы Мирового океана приходится на кислород. Сера встречается в природе в виде залежей самородной серы, сульфидов (в рудах и нефти) и сульфатов (в рудах, в морской и речной воде). Основные сульфидные руды: железный колчедан (пирит) FeS_2 , цинковая обманка ZnS и галенит PbS , сульфатные руды — гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и барит $BaSO_4$.

Кислород

Химические свойства. Кислород O_2 — бесцветный газ без запаха, плохо растворимый в воде. Жидкий кислород имеет светло-голубой цвет.

Поскольку по электроотрицательности кислород уступает только фтору, он почти всегда имеет степень окисления -2 . В соединениях с фтором он проявляет степень окисления $+2$ или $+1$, в пероксидах — степень окисления -1 . Известны и соединения с дробной степенью окисления кислорода — надпероксиды, озониды.

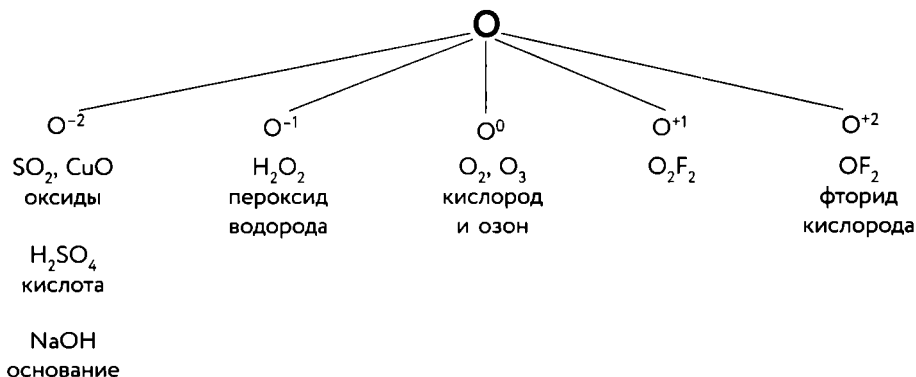
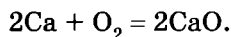
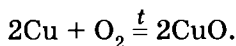


Схема 8.2. Основные степени окисления кислорода и примеры соединений

Из-за своей высокой окислительной способности кислород уже при комнатной температуре реагирует с большинством **металлов**, образуя основные или амфотерные оксиды:



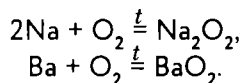
При нагревании с кислородом взаимодействуют и менее активные металлы:



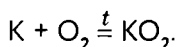


ВАЖНО ЗНАТЬ!

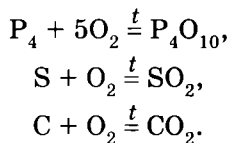
Щелочные металлы и барий сгорают в атмосфере кислорода до иных кислородсодержащих продуктов (см. главу 9). Только литий образует оксид Li_2O , остальные щелочные металлы при взаимодействии с кислородом дают пероксиды и надпероксиды. Наиболее устойчивыми продуктами, образующимися при сгорании натрия и бария в атмосфере кислорода, являются пероксиды:



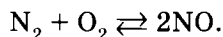
При сгорании в избытке кислорода остальных щелочных металлов образуются надпероксиды:



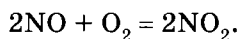
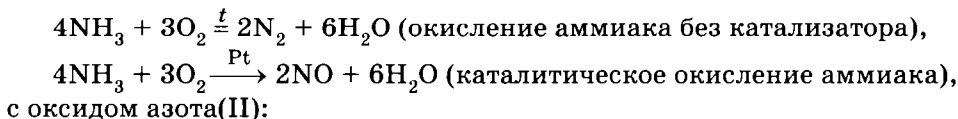
При нагревании кислород реагирует и с **неметаллами** (за исключением гелия, неона, аргона, хлора, брома, иода). В кислороде ослепительно-ярким пламенем горит фосфор; интенсивно, ярким синим пламенем горит сера; без пламени, постепенно раскаляясь, горит древесный уголь (углерод):



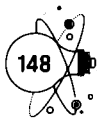
С азотом кислород реагирует при очень высокой температуре или в электрическом разряде. Это обусловлено высокой прочностью молекулы N_2 (её тройной связью):



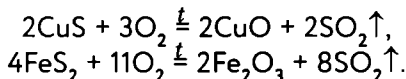
Кислород реагирует и со многими **сложными соединениями**, например с аммиаком:



Горение сероводорода в кислороде приводит к образованию серы или SO_2 в зависимости от количества кислорода (см. ниже).

**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

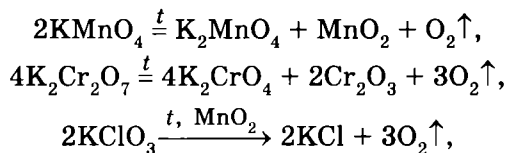
Взаимодействие кислорода с твёрдыми сульфидами металлов при высокой температуре называют *обжигом* (*окислительным обжигом*), в результате обжига образуются оксид металла и оксид серы(IV). Часто обжиг является первым этапом переработки руды:



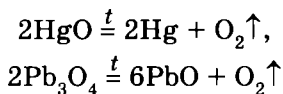
Получение. В промышленности кислород в больших количествах получают фракционной перегонкой сжиженного воздуха (метод разделения жидких смесей, основанный на разности температур кипения компонентов, аналогично получению нефтепродуктов при перегонке нефти) или электролизом воды:



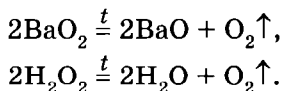
В лаборатории кислород можно получить термическим разложением солей кислородсодержащих кислот:



оксидов:

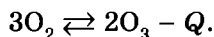


или пероксидов:



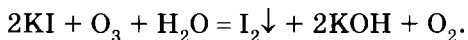
Последняя реакция может протекать в присутствии катализатора.

Другая аллотропная модификация кислорода — газообразный при обычных условиях озон O_3 — является ещё более сильным окислителем. Озон токсичен. В атмосфере озон образуется из кислорода во время грозы. Его получают пропусканием тока газообразного кислорода через электрический разряд в специальных устройствах — озонаторах (эта реакция эндотермическая и обратимая; выход озона составляет около 5%):



В результате реакции озона с иодидом калия образуется молекулярный иод, который вызывает посинение раствора, содержащего крах-

мал, за счёт образования иодкрахмального комплекса (иодкрахмальная реакция):



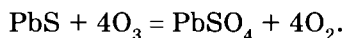
Кислород не окисляет иодид калия и, соответственно, не вызывает синего окрашивания раствора.



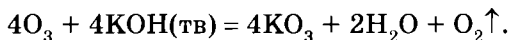
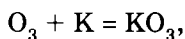
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Качественной реакцией для обнаружения озона является его взаимодействие с раствором иодида калия.

Озон способен окислять сульфиды металлов до сульфатов:



Озон реагирует со щелочными металлами (калием, рубидием и цезием) и их гидроксидами с образованием озонидов (твёрдых ионных соединений, содержащих ион O_3^-):

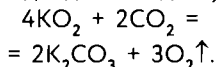


Применение кислорода и озона. Кислород воздуха используется в металлургической промышленности для производства стали из чугуна. Кислород применяется для получения разнообразных веществ в химической промышленности (пример — получение SO_3 при синтезе серной кислоты), в смеси с ацетиленом используется для высокотемпературной сварки металлов, в энергетике — для сжигания горючих и топливных материалов (водорода, метана, нефти, угля и т.п.), в медицине — в аппаратах искусственной вентиляции лёгких.

Озон применяется для очистки и дезинфекции воды (в пищевой промышленности, в бассейнах) и воздуха, в пищевой промышленности для дезинфекции оборудования.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

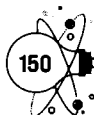
Пероксиды, надпероксиды и озониды широко используются в качестве окислителей, а также применяются для химической регенерации воздуха в герметичных обитаемых объектах (например на подводных лодках):



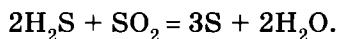
Сера

Получение. В промышленности серу выплавляют из ископаемой самородной серы.

В лаборатории для получения серы используют неполное окисление сероводорода:



или реакцию Вакенродера:



В этих реакциях образовавшиеся пары серы кристаллизуются на холодной поверхности.

Сера широко используется в химическом синтезе для получения оксида серы(IV), серной кислоты, сероуглерода CS_2 ; для вулканизации резины; в производстве пороха, инсектицидов и фунгицидов.

Химические свойства. В своих соединениях сера способна проявлять разные степени окисления.

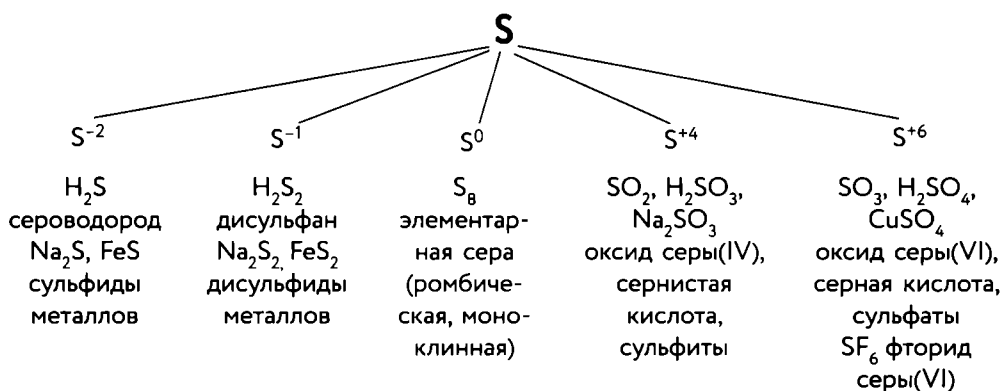
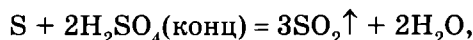
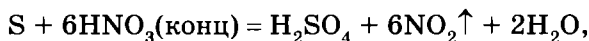
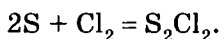
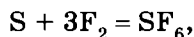


Схема 8.3. Степени окисления серы и примеры соединений

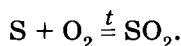
Сера реагирует с концентрированными кислотами-окислителями:



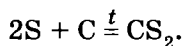
а также с фтором и хлором:



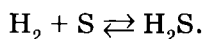
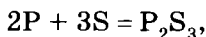
На воздухе сера горит, образуя SO_2 :



При нагревании сера активно реагирует со многими неметаллами. Например, при пропускании паров серы над углём образуется сероуглерод, используемый в качестве растворителя в органической химии:

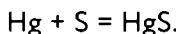


Сера активно взаимодействует с фосфором и водородом:

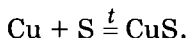


ВАЖНО ЗНАТЬ!

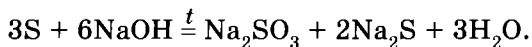
Ртуть — единственный металл, с которым сера взаимодействует уже при комнатной температуре. Эту реакцию используют в лабораториях для удаления разлитой ртути, пары которой очень токсичны:



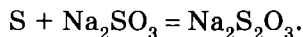
При нагревании сера взаимодействует со многими металлами, образуя сульфиды:



Сера растворяется в горячих щелочах, при этом происходит реакция *диспропорционирования*:



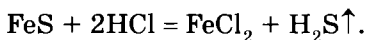
Необычным свойством серы является её способность растворяться в концентрированном водном растворе сульфита натрия с образованием *тиосульфата* натрия:



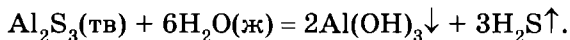
Все водородные соединения подгруппы серы имеют молекулярную структуру и ковалентную полярную связь.

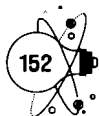
Сероводород H_2S — бесцветный, очень токсичный газ с запахом тухлых яиц. Молекулы сероводорода, в отличие от воды, не образуют между собой водородных связей. Поэтому сероводород имеет более низкую температуру кипения, чем вода, и плохо растворим в ней (один объём воды растворяет три объёма сероводорода).

Получение сероводорода. При пропускании тока водорода над расплавленной серой происходит обратимая реакция с очень малым выходом сероводорода, поэтому обычно в лаборатории его получают действием разбавленных кислот-неокислителей на сульфиды:



Можно получить сероводород гидролизом сульфида алюминия:

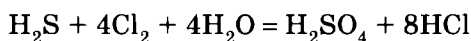
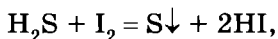




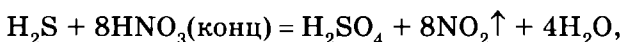
Сероводород — хороший восстановитель. Реагируя с кислородом при нагревании, он окисляется до серы или оксида серы(IV) в зависимости от соотношения между кислородом и сероводородом:



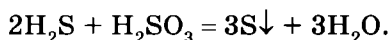
Так же легко сероводород окисляется галогенами:



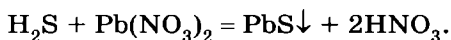
и другими окислителями:



Раствор сероводорода в воде — очень слабая двухосновная сероводородная кислота. Как и газообразный сероводород, сероводородная кислота — типичный восстановитель и вступает во многие реакции, характерные для сероводорода. Она реагирует с Cl_2 , с солями трёхвалентного железа, сернистой кислотой:

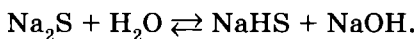


Сероводородная кислота образует два ряда солей: средние — *сульфиды* и кислые — *гидросульфиды*. Большинство солей (за исключением сульфидов аммония, а также щелочных и щелочноземельных металлов) плохо растворимы в воде, многие осадки сульфидов окрашены, что используется в аналитической химии для определения металлов. Например, при пропускании сероводорода через раствор, содержащий ионы свинца Pb^{2+} , образуется *чёрный осадок* сульфида свинца:

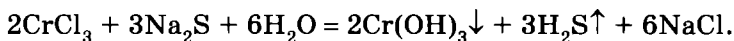


Эту реакцию можно использовать для обнаружения сероводорода или сульфид-ионов.

Сульфиды металлов можно получить напрямую нагреванием металла с серой, действием сероводорода на щёлочи (для растворимых сульфидов) и по обменным реакциям (для нерастворимых сульфидов). Все растворимые сульфиды в растворе сильно гидролизуются:

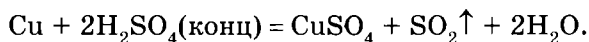


Некоторые сульфиды (такие, как Al_2S_3 , Cr_2S_3) вообще не удаётся получить в растворе из-за необратимого гидролиза:

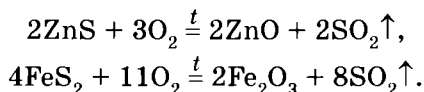


Оксид серы(IV) SO₂ (сернистый газ) — бесцветный газ с резким запахом.

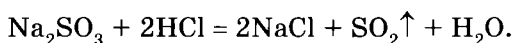
Оксид серы(IV) может быть получен при сгорании серы и сероводорода на воздухе. В лаборатории диоксид серы получают взаимодействием многих металлов (чаще всего меди) с концентрированной серной кислотой:



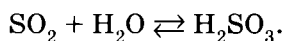
Также для получения диоксида серы используют обжиг сульфидных минералов (руд):



Сернистый газ можно получить по реакции соли сернистой кислоты с сильной неокисляющей кислотой:

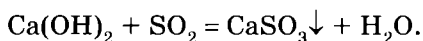


При растворении диоксида серы в воде протекает химическая реакция с образованием слабой (хотя и более сильной в сравнении с сероводородной) малолетучивой *сернистой* кислоты:

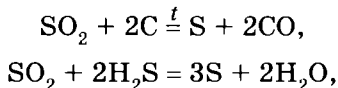


Сернистая кислота образует два ряда солей: средние — *сульфиты* и кислые — *гидросульфиты*.

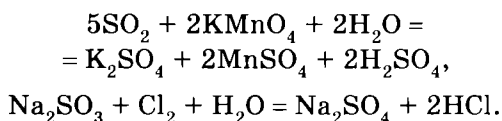
Химические реакции, характерные для SO₂, сернистой кислоты и её солей, можно разделить на две группы: реакции, протекающие без изменения степени окисления, и окислительно-восстановительные реакции. Пример реакций первой группы:



В окислительно-восстановительных реакциях производные серы(IV) могут являться как окислителями:



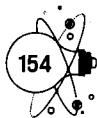
так и восстановителями:



Оксид серы(VI) SO₃ — *ангидрид серной кислоты* — при комнатной температуре

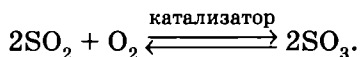
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Диоксид серы обладает хорошими дезинфицирующими свойствами. Его применяют для окуривания хранилищ сельскохозяйственной продукции в борьбе с бактериями и грибами. В пищевой промышленности сернистый газ используют в качестве антибактериального и консервирующего средства.



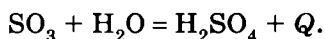
представляет собой бесцветную жидкость, которая затвердевает уже при 17 °С.

SO₃ можно получить окислением SO₂ *только в присутствии катализатора* (мелкораздробленная платина или V₂O₅) и при *высоком давлении*:



Данная реакция является обратимой, она протекает с выделением тепла (экзотермическая).

Оксид серы(VI) гигроскопичен, при растворении его в воде образуется серная кислота:



Раствор SO₃ в 100%-й серной кислоте называется *олеум*.

Серная кислота H₂SO₄ — сильная двухосновная кислота. Это тяжёлая маслянистая жидкость.

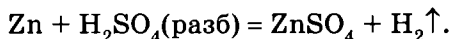
Окислительные свойства серной кислоты очень зависят от её концентрации и металла, с которым она взаимодействует.



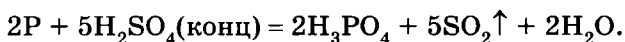
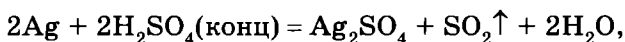
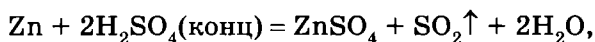
ВАЖНО ЗНАТЬ!

При разбавлении серной кислоты водой выделяется большое количество теплоты, поэтому надо осторожно при перемешивании наливать кислоту в воду, а не наоборот.

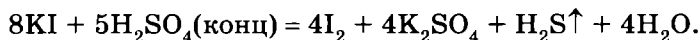
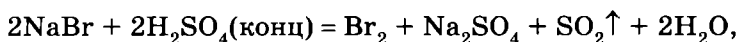
Разбавленная серная кислота реагирует только с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода:



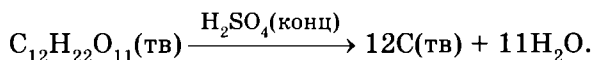
При взаимодействии *концентрированной* серной кислоты с различными металлами и со многими неметаллами происходит её восстановление до SO₂:



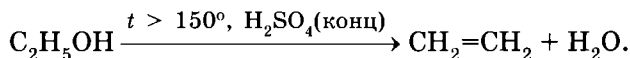
Реакции концентрированной серной кислоты с бромиды и иодидами металлов:



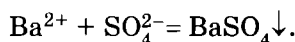
Для концентрированной серной кислоты очень характерны *дегидратирующие* свойства, т.е. способность поглощать влагу. При этом она может поглощать не только несвязанную воду, но и удалять её из сложных химических соединений, например из углеводов и спиртов. Так, концентрированная серная кислота обугливает бумагу, лучинки (целлюлозу) и сахарозу:



Этанол при нагревании с серной кислотой выше 150 °С превращается в этилен:



Серная кислота, как все кислоты, реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами с образованием сульфатов или гидросульфатов. Наименьшей растворимостью обладает *сульфат бария*, именно поэтому его образование в виде белого осадка используют как *качественную* реакцию на сульфат-ион или катионы бария:

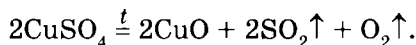


Гидросульфаты, как правило, хорошо растворимы в воде.

Поведение сульфатов при нагревании (термическое разложение) зависит от типа металла.

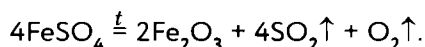
Сульфаты щелочных металлов плавятся без разложения.

При разложении сульфатов металлов средней активности образуются соответствующие оксиды:

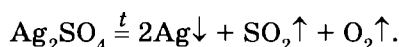


ВАЖНО ЗНАТЬ!

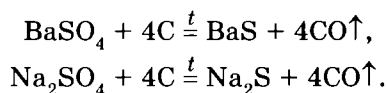
При разложении сульфата переходного металла в низкой степени окисления образуется оксид, в котором металл проявляет более высокую степень окисления:

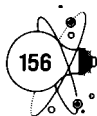


Сульфаты наиболее тяжёлых металлов (Ag, Hg) разлагаются до соответствующего металла:



При прокаливании с углём термически устойчивые сульфаты металлов восстанавливаются до соответствующих сульфидов:

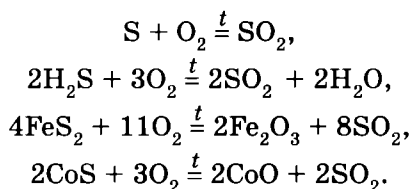




Промышленное получение серной кислоты. Для получения серной кислоты необходима сера, природными источниками которой являются самородная сера (относительно небольшие запасы), достаточно широко распространённые сульфиды переходных металлов, сероводород и сульфаты металлов. Сульфидные и сульфатные руды металлов служат источником и серы, и самих металлов. Большое количество сероводорода поступает на производство после переработки нефти.

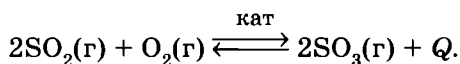
Существует несколько методов синтеза серной кислоты, но мы рассмотрим только современный *контактный способ* (рис. 8.1).

Первой стадией процесса является реакция сжигания серы или сероводорода в избытке кислорода воздуха или окислительный обжиг сульфидных руд, в результате чего получают сернистый газ:



В природных ископаемых наряду с серой могут содержаться селен, теллур, мышьяк и другие неметаллы в форме различных соединений, поэтому при обжиге получается сернистый газ с примесями оксидов других *p*-элементов. Чтобы не происходило отравления катализатора при последующем синтезе, сернистый газ тщательно очищают от примесей. Смесь диоксида серы с кислородом подаётся в *компрессор*, из которого смесь попадает в *теплообменник*. В теплообменнике поступающая смесь газов нагревается отходящими газами из контактного аппарата до необходимой температуры, и после этого смесь SO_2 и O_2 , нагретая до 400–420 °С, поступает в *контактный аппарат*. В контактном аппарате смесь проходит через твёрдый катализатор (на производстве твёрдый катализатор называют контактом), и в результате реакции образуется высший оксид серы SO_3 .

Реакция сернистого ангидрида с кислородом обратима, является экзотермической, протекает в присутствии катализатора (катализатором служит высший оксид ванадия V_2O_5 с добавками оксида калия):



Получаемый продукт SO_3 разлагается при высокой температуре, поэтому необходимо внимательно следить за температурным режимом в контактном аппарате. В контактном аппарате есть теплообменники, которые и охлаждают смесь газов после прохождения части реакции на катализаторе, и нагревают новые порции сернистого газа.

Очень важное значение имеет поддержание температуры реакционной смеси. Полнота протекания реакции окисления близка к 100%. Получаемая нагретая смесь газов (в основном SO_3) поступает обратно в теплообменник, где остывает, нагревая новую порцию смеси сернистого ангидрида с кислородом. Из теплообменника триоксид серы в виде жидкости попадает в ряд абсорбционных колонн, в которых происходит орошение концентрированной серной кислотой для поглощения синтезированного триоксида серы. Полученный раствор SO_3 в H_2SO_4 (олеум) далее смешивают с водой в необходимых пропорциях для получения растворов серной кислоты требуемой концентрации.

Поглощение высшего оксида серы водой не проводят из-за очень высокого экзотермического эффекта — выделяющегося в этом случае тепла достаточно для перевода части веществ в газовую фазу и образования тумана из серной кислоты, который тяжело сконденсировать в жидкость.

При получении серной кислоты также протекает экзотермический процесс при смешении олеума с водой. Необходимо помнить, что при разбавлении олеум и концентрированную серную кислоту приливают к воде, а не наоборот.

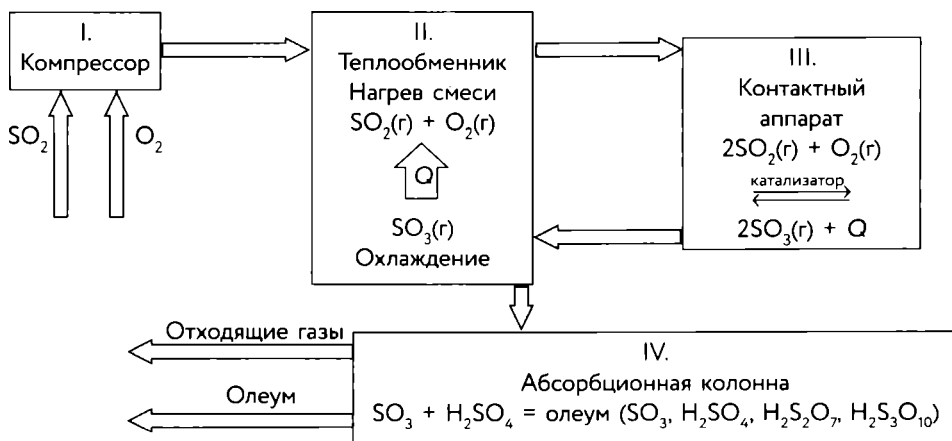
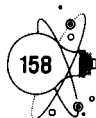


Рис. 8.1. Схема производственного цикла синтеза серной кислоты

Применение серной кислоты. Серная кислота широко используется в химической промышленности для производства синтетических моющих средств, пластмасс, удобрений и лекарственных препаратов.

Серную кислоту используют для получения фосфорной и азотной кислот, моющих средств, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов, в большом числе органических и неорганических процессов, для травления металлов.



Серная кислота является окислителем в концентрированных растворах, при массовой доле больше 70%. Более важным свойством серной кислоты является её водоотнимающая способность. Концентрированную серную кислоту используют как водоотнимающее средство во многих неорганических и органических реакциях, с этим же связано действие серной кислоты на кожу. При попадании кислоты на кожу первым делом необходимо промыть поражённый участок большим количеством воды.

► § 8.4. АЗОТ И ФОСФОР (VA ГРУППА)

В состав VA группы входят азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Конфигурация валентных электронов атомов элементов VA группы ns^2np^3 и, следовательно, высшая степень окисления, проявляемая ими в соединениях, равна +5, а низшая степень окисления равна –3. Устойчивость высшей степени окисления от азота к фосфору увеличивается, а низшей степени окисления — уменьшается. Азот интересен большим разнообразием степеней окисления, проявляемых в соединениях.

Таблица 8.3

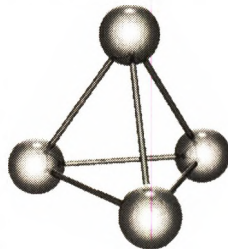
Сравнительная характеристика азота и фосфора

Элемент	Электронная конфигурация	ЭО по Полингу	Простые вещества	Цвет	Е связи, кДж/моль	T пл., °C	T кип., °C
N	$1s^22s^22p^3$	3,04	N ₂	бесцветный	946	–210	–196
P	$1s^22s^22p^63s^23p^3$	2,19	P ₄ P	грязно-белый красный	209	44 (P ₄)	280 (P ₄)

Простые вещества. Атом азота имеет три неспаренных электрона. Как и для всех элементов второго периода, для азота энергетически выгоднее образовать несколько кратных связей, чем такое же число, но одинарных σ -связей. Поэтому атом азота, используя три неспаренных валентных электрона, образует тройную связь с другим атомом азота, давая двухатомные молекулы N₂. Азот — газ при комнатной температуре, без цвета и запаха, чрезвычайно *инертный* из-за тройной связи

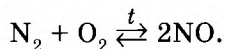
в молекуле N_2 . До настоящего времени актуальна проблема связывания в соединения молекулярного азота из воздуха, основным компонентом которого он является. Состав сухого воздуха: 78 объёмных или мольных % азота, 21% кислорода и остальные газы (аргон, углекислый газ и др.) около 1%.

Фосфор — твёрдое вещество, существует в разных аллотропных модификациях. Белый фосфор — это твёрдое воскообразное вещество при комнатной температуре, грязно-белого цвета, иногда его называют (в промышленности) также жёлтый фосфор. У белого фосфора молекулярная кристаллическая решётка, структура построена из четырёхатомных тетраэдрических молекул P_4 с атомами фосфора в вершинах. Белый фосфор является наиболее реакционноспособной аллотропной модификацией. Валентные углы в молекуле P_4 невелики (60°), что приводит к образованию напряжённых связей, понижению устойчивости, в результате чего молекула достаточно легко вступает в химические взаимодействия. Красный фосфор построен из полимерных цепей, в которых связи являются ненапряжёнными, поэтому реакционная способность красного фосфора значительно ниже, чем у белого. Существуют и другие модификации фосфора. Необходимо отметить, что белый фосфор ядовит и при работе с ним необходимо тщательно соблюдать правила техники безопасности.

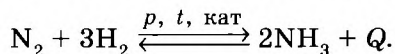


В молекуле N_2 атомы азота связаны тройной связью, что приводит к значительной инертности, из-за чего азот реагирует с ограниченным числом веществ.

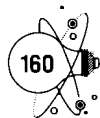
Реакция азота с кислородом протекает при сильном нагревании или в электрическом разряде:



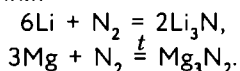
Взаимодействие азота с водородом протекает при повышенных давлении и температуре и в присутствии катализатора:



Для получения аммиака необходимы повышенная температура, повышенное давление и обязательно наличие катализатора. Повышенное давление необходимо для смещения равновесия в сторону продуктов реакции. Повышенная температура необходима для увеличения скорости реакции. Реакция синтеза аммиака — это обратимый процесс, возможно протекание как прямой, так и обратной реакции. Прямая реакция является экзотермической, и повышение температуры смещает равновесие в сторону реагентов. Но чтобы скорость

**ЭТО ИНТЕРЕСНО**

При горении на воздухе лития и магния, кроме оксидов, образуются и нитриды. Причём для лития эта реакция медленно протекает и без нагревания:



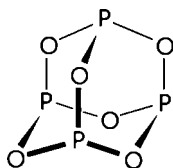
взаимодействия была достаточно высокой, температуру необходимо повышать и смещать равновесие в сторону продуктов другими способами — как было сказано выше, равновесие в сторону продуктов смещают повышением давления. И последнее условие — наличие катализатора, без которого реакция не протекает.

Фосфор химически значительно более активен, чем азот. Фосфор энергично взаимодействует с кислородом; при достаточном количестве кислорода получа-

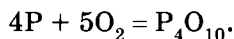
ется оксид фосфора(V), а при недостатке кислорода — оксид фосфора(III):



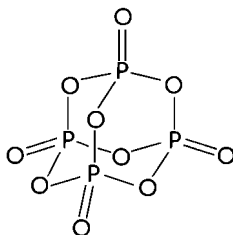
Часто для обозначения этого соединения используют формулу P_2O_3 . Формула P_4O_6 отражает состав молекулы:



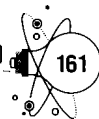
Если кислорода достаточно количество, то фосфор окисляется до высшей степени окисления:



Для высшего оксида фосфора часто используют простейшую формулу — P_2O_5 . Молекулярная формула — P_4O_{10} :



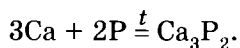
Структуры оксидов фосфора(III) и (V) — молекулярные, что объясняет их свойства — невысокие температуры плавления и хрупкость. Для высшего оксида известны и другие модификации — со слоистым или каркасным строением.



Белый фосфор взаимодействует при нагревании с растворами щелочей, при этом получается фосфин и гипофосфит-анион:



При реакции фосфора с активными металлами образуются фосфиды:



Фосфор взаимодействует с галогенами с образованием пента- и тригалогенидов (см. § 8.2).

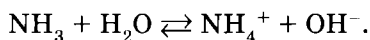
Как видно, фосфор легче вступает в реакции, чем азот. Кроме того, фосфор преимущественно проявляет восстановительные свойства, и только с сильными восстановителями (активные металлы) — окислительные.

Отрицательные степени окисления азота и фосфора

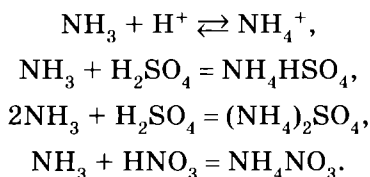
Степень окисления -3 азот проявляет в аммиаке NH_3 , солях аммония NH_4^+ и нитридах металлов, например в нитриде кальция Ca_3N_2 .

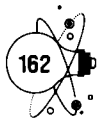
Аммиак NH_3 — газ без цвета и с резким запахом. Азот в молекуле аммиака находится в sp^3 -гибридизации, геометрия молекулы — тригональная пирамида. Атомы азота и водорода связаны ковалентными полярными связями, молекула аммиака является полярной частицей. У атома азота в молекуле аммиака есть неподелённая электронная пара, которую он может использовать для образования четвёртой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму, выступая в качестве донора электронной пары. Эта способность обуславливает основные свойства аммиака.

Аммиак отлично растворим в воде — в 1 объёме воды при н.у. растворяется около 1200 объёмов газа. В водном растворе молекулы аммиака связывают частицы H^+ и увеличивают содержание ионов OH^- в растворе:

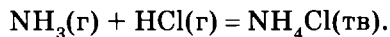


Этот процесс взаимодействия с водой протекает обратимо, в растворе всегда существует равновесие между молекулярной NH_3 и протонированной формой NH_4^+ . Раствор аммиака в воде проявляет свойства основания средней силы. Реакция среды водного раствора аммиака — щелочная. Аммиак активно реагирует с растворами кислот, в результате чего образуются соли аммония:



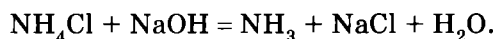


Также возможны реакции не только в растворе, но и в газовой фазе, приводящие к образованию солей в виде кристаллов:



Ион аммония — достаточно устойчивый катион, известно большое число солей аммония.

Добавление сильного основания к раствору солей аммония приводит к депротонированию катиона аммония и уменьшению растворимости аммиака. Поэтому одним из способов получения аммиака в лаборатории является реакция солей аммония с концентрированными или твёрдыми щелочами:

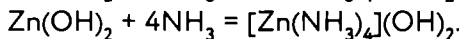
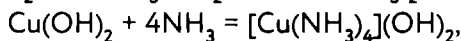
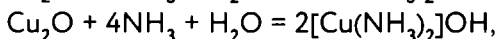
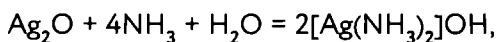


Наличие неподелённой электронной пары в молекуле аммиака и хорошие донорные свойства являются причиной того, что молекулы аммиака могут служить лигандами при образовании комплексных ионов.

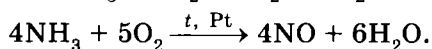
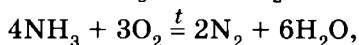
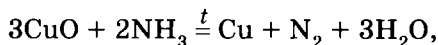


ВАЖНО ЗНАТЬ!

За счёт комплексообразования в водном растворе аммиака растворяются оксиды серебра(I) и меди(I), гидроксиды меди(II) и цинка:



Поскольку азот в аммиаке находится в низшей степени окисления, аммиак выступает в качестве восстановителя, причём восстановительные свойства проявляются только при нагревании с газами или твёрдыми веществами, в растворах восстановительные свойства аммиак практически не проявляет:



Последняя реакция является одной из стадий производства азотной кислоты в промышленности.

Синтез аммиака

Одним из основных компонентов воздуха является химически достаточно инертный газ — азот N_2 . Проблема связывания азота была решена в начале XX века. Синтез аммиака NH_3 из простых веществ в лабораторных условиях разработал Ф. Габер, а для промышленных условий (к 1913 г.) этот процесс подготовили К. Бош и Ф. Бергиус, за что учёные были удостоены Нобелевских премий (1918 г. — Ф. Габер, 1931 г. — К. Бош и Ф. Бергиус).

Для получения аммиака используют простые вещества — азот N_2 и водород H_2 .

Реакция образования аммиака:

- » протекает только в присутствии катализатора;
- » обратимый процесс, поэтому при синтезе аммиака создают повышенное давление, чтобы сместить равновесие в сторону продукта реакции;
- » экзотермический процесс, но, несмотря на негативное влияние повышения температуры на положение равновесия реакции, его проводят при повышенной температуре, чтобы обеспечить необходимую скорость реакции (при низкой температуре скорость очень низкая):

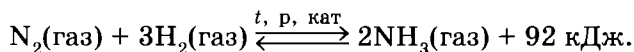


Схема промышленной установки представлена на рисунке 8.2.

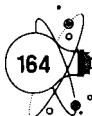


ВАЖНО ЗНАТЬ!

В настоящее время синтез аммиака проводится при температуре около 500 °С, давление в реакционной системе — около 300 атм, в качестве катализатора используют губчатое железо с добавками (промоторами) — оксидами кальция, алюминия, калия.

Азот для синтеза берут из воздуха — его получают ректификацией (перегонкой) сжиженного атмосферного воздуха. Водород для синтеза аммиака может быть получен конверсией природного газа (метана или его газообразных гомологов), конверсией оксида углерода с водяным паром, разделением коксового газа, газификацией твёрдого топлива, крекингом метана.

Смесь азота и водорода подают в колонну синтеза (рис. 8.2). Здесь азот и водород при повышенной температуре и давлении проходят через катализатор. В колонне синтеза протекает реакция синтеза аммиака. При прохождении через катализатор, расположенный в колонне синтеза, в реакцию вступает только около 20% газов. Газы, вышедшие из колонны синтеза, попадают в холодильник (или конденсатор), в котором газовая



смесь охлаждается и аммиак конденсируется в жидкость. Это возможно благодаря большой разнице температур кипения азота ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), водорода ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) и аммиака ($-33\text{ }^{\circ}\text{C}$). Далее смесь газов и жидкости попадает в *сепаратор*, где разделяются жидкая и газовая фазы. Жидкий аммиак, продукт синтеза, собирается отдельно, а газовая смесь попадает далее в *циркуляционный компрессор* и заново запускается в цикл синтеза аммиака вместе со свежей порцией смеси водорода и азота.

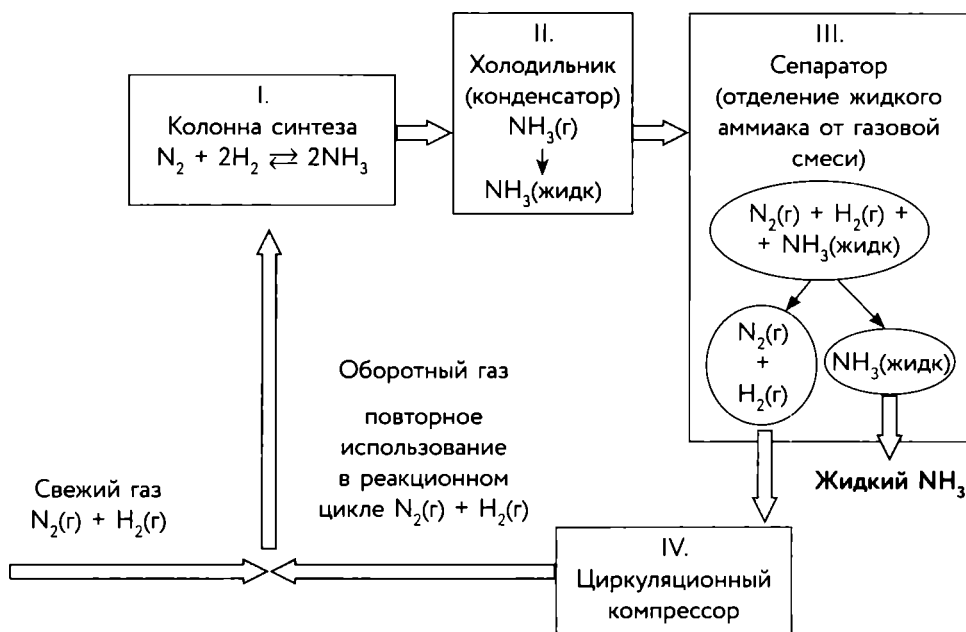


Рис. 8.2. Схема производственного цикла синтеза аммиака

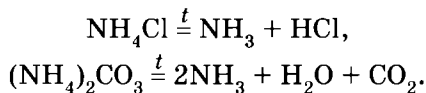
Аммиак является хорошим источником азота для дальнейших процессов химического синтеза — получения азотных удобрений, азотной кислоты, взрывчатых веществ, соды, хладагентов и др., поэтому производство аммиака является одним из самых многотоннажных.



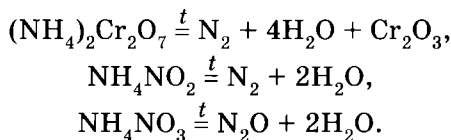
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Жидкий аммиак при попадании на кожу вызывает сильные ожоги, поэтому надо работать в защитных перчатках, а если попадание на кожу произошло, необходимо промыть её большим количеством воды. При содержании газообразного аммиака более чем 0,5% по объёму в воздухе он сильно раздражает слизистые оболочки, при более высоком содержании аммиака возможно сильное отравление с тяжёлыми последствиями. Первая помощь — вывести пострадавшего на свежий воздух.

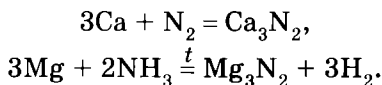
Термическое разложение солей аммония протекает по-разному, в зависимости от окислительных свойств аниона. Если соль образована анионом кислоты-неокислителя, то при нагревании идёт разложение на аммиак и соответствующую кислоту:



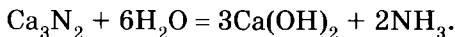
Если соль образована анионом кислоты-окислителя, то при нагревании протекает окислительно-восстановительный процесс, в ходе которого степень окисления азота повышается:



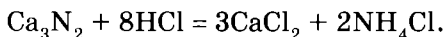
Нитриды металлов можно получить прямым взаимодействием металла и азота или реакцией аммиака с металлом при нагревании:



Некоторые нитриды металлов, например TiN , очень устойчивы к внешним воздействиям. Нитриды элементов IA и IIA групп неустойчивы по отношению к воде — при контакте с водой протекает гидролиз с образованием аммиака и гидроксида соответствующего металла:



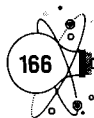
Если взаимодействие вести не с водой, а с раствором кислоты, то происходит образование солей:



Низшую степень окисления фосфор проявляет в фосфине PH_3 (бесцветный газ с запахом тухлой рыбы, менее устойчивый, чем аммиак) и фосфидах металлов, например в Ca_3P_2 .

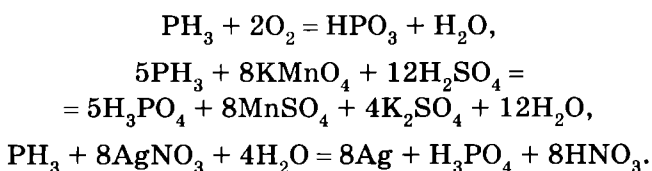
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Кроме соединений азота и фосфора в низшей степени окисления, известны соединения, где эти элементы имеют другие отрицательные степени окисления, например гидразин N_2H_4 , гидроксилламин NH_2OH , азид водорода HN_3 , дифосфин P_2H_4 и другие. Так как в этих соединениях у азота и фосфора промежуточные степени окисления, они могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства. Однако для N_2H_4 и NH_2OH наиболее характерны восстановительные свойства, для HN_3 — окислительные.

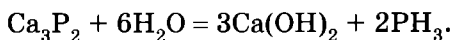


Фосфин является аналогом аммиака, однако практически не проявляет основных свойств, так как фосфор в меньшей степени, чем азот в аммиаке, предоставляет свою неподелённую пару электронов для образования связи по донорно-акцепторному механизму с ионами водорода. Фосфин плохо растворим в воде, и реакция среды раствора фосфина — нейтральная.

Фосфин проявляет восстановительные свойства довольно активно: легко воспламеняется на воздухе, при пропускании через растворы окислителей (перманганата калия, дихромата калия, солей серебра (окислитель Ag^+), солей меди (окислитель Cu^{2+})) протекают окислительно-восстановительные реакции:

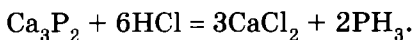


Фосфор при нагревании реагирует со многими металлами с образованием фосфидов. Как и нитриды, многие фосфиды неустойчивы по отношению к воде, при взаимодействии с ней происходит гидролиз с образованием фосфина и соответствующего гидроксида металла:



В этом проявляется сходство фосфидов и нитридов.

При взаимодействии фосфидов с растворами кислот-неокислителей также происходит гидролиз, продуктами которого являются фосфин и соль соответствующего металла:



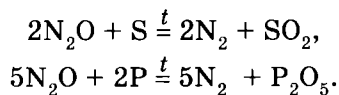
Для всех соединений фосфора со степенью окисления меньше, чем +5, характерны восстановительные свойства.

Положительные степени окисления азота и фосфора

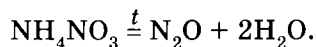
Азот

Азот проявляет широкий спектр положительных степеней окисления: от +1 до +5.

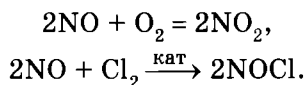
N_2O — монооксид диазота, оксид азота(I), относится к несолеобразующим оксидам. Это бесцветный газ, он не реагирует с водой, плохо растворим в воде. В смеси с кислородом он вызывает хирургический наркоз, что используют в анестезии. Обладает окислительными свойствами, поддерживает горение. В атмосфере оксида азота(I) горят сера и фосфор:



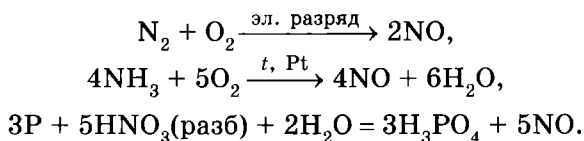
N_2O образуется при термическом разложении нитрата аммония:



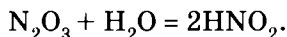
NO — монооксид азота, оксид азота(II), также относится к несолеобразующим оксидам. Это — бесцветный газ, он не реагирует с водой, плохо растворим в воде. Для него характерны восстановительные свойства, без нагревания он реагирует с кислородом и хлором:



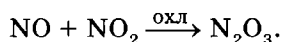
Монооксид азота получается в результате прямого взаимодействия азота и кислорода, в реакции каталитического окисления аммиака и как продукт восстановления при реакции разбавленной азотной кислоты с различными восстановителями:



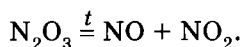
N_2O_3 — оксид азота(III). Синяя жидкость, устойчива при низких температурах (ниже -4°C). Является кислотным оксидом, при его взаимодействии с водой образуется азотистая кислота:



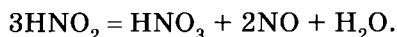
Оксид азота(III) получают при совместном охлаждении монооксида и диоксида азота:

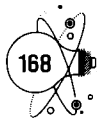


При нагревании оксид азота(III) легко разлагается на два других оксида азота:

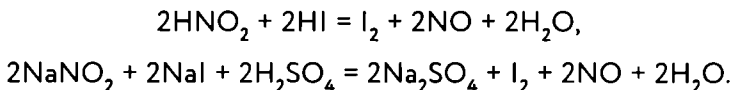


Азотистая кислота HNO_2 — слабая, устойчива только в разбавленных растворах. При нагревании, увеличении концентрации или добавлении других кислот разлагается:

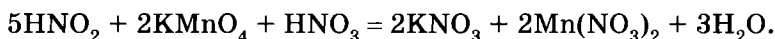


**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Качественная реакция для нитрит-ионов в кислой среде — взаимодействие с иодид-ионом:

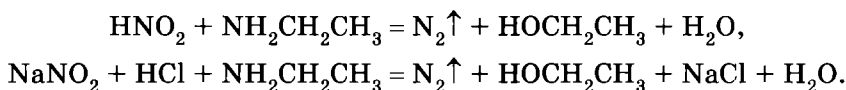


Водные растворы — светло-голубые, из-за разложения быстро теряющие окраску. Азотистая кислота проявляет окислительные и восстановительные свойства, однако чаще она выступает в роли восстановителя:

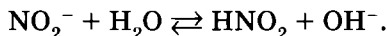


Из-за неустойчивости азотистой кислоты часто в реакцию вводят её соль и сильную кислоту-неокислитель.

Реакция с азотистой кислотой является качественной для первичных аминов:

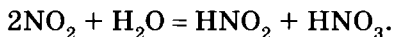


Соли азотистой кислоты — нитриты — значительно более устойчивы, чем кислота. Нитриты подвержены гидролизу по аниону, поэтому реакция среды становится щелочной:

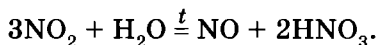


Органические нитросоединения RNO_2 также содержат азот в степени окисления +3.

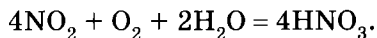
NO_2 — диоксид азота, оксид азота(IV). При обычных условиях это — бурый газ, в промышленности получивший название «лисий хвост», он обладает резким, специфическим запахом. По окраске пары диоксида азота похожи на пары брома. При охлаждении NO_2 димеризуется с образованием бесцветной жидкости N_2O_4 (обычно светло-жёлтого цвета из-за присутствия примесей NO_2). Диоксид азота является кислотным оксидом — он реагирует с водой, при этом происходит диспропорционирование азота с образованием азотистой и азотной кислот:



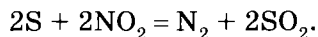
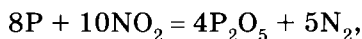
При повышенной температуре или в растворе, в котором создана высокая концентрация ионов водорода, происходит разложение азотистой кислоты:



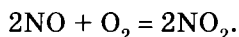
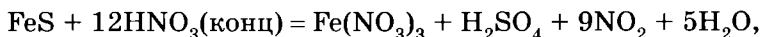
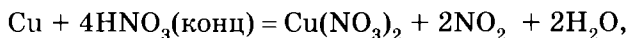
Если в раствор дополнительно пропускать кислород, то монооксид азота NO окисляется до диоксида азота NO₂, и суммарная реакция приводит к образованию азотной кислоты:



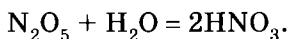
Диоксид азота поддерживает горение, являясь окислителем:



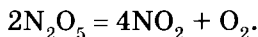
Диоксид азота образуется при реакции восстановителей с концентрированными растворами азотной кислоты, а также в результате окисления монооксида азота:



N₂O₅ — высший оксид азота, оксид азота(V), при нормальных условиях представляет собой прозрачные бесцветные кристаллы. Высший оксид азота является кислотным оксидом, он активно взаимодействует с водой с образованием азотной кислоты:



Оксид азота(V) при хранении или при нагревании разлагается:



Высший оксид азота является очень сильным окислителем, при контакте со многими восстановителями реакция протекает со взрывом.

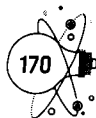


ВАЖНО ЗНАТЬ!

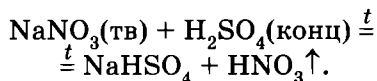
Азотная кислота — окислитель при любых концентрациях. При реакции концентрированной кислоты (массовая доля больше 40%) с восстановителями образуется диоксид азота NO₂.

При реакции разбавленной кислоты (от 3 до 40%) обычно образуется монооксид азота NO.

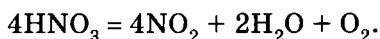
При реакции очень хороших восстановителей — металлов (алюминий, цинк, железо и др.) с очень разбавленной азотной кислотой (массовая доля менее 3%) возможно образование нитрата аммония NH₄NO₃. Возможны и другие продукты восстановления азота.



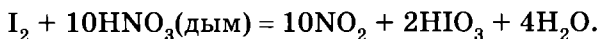
Азотная кислота HNO_3 — сильная одноосновная кислота, она существует не только в растворах, но и в индивидуальном виде. В промышленности обычно производят азотную кислоту с концентрацией 68%. Чтобы получить 100%-ю, или дымящую, азотную кислоту, используют реакцию взаимодействия твёрдых нитратов щелочных металлов с концентрированной серной кислотой. Азотная кислота, в отличие от серной, летуча, что позволяет получить её в виде индивидуального соединения:



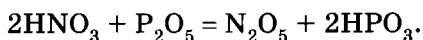
Азотная кислота — бесцветная жидкость, но за счёт частичного разложения приобретает светло-жёлтую окраску (частичное разложение под действием света или при сильном нагревании):



Дымящая азотная кислота является сильным окислителем:



Взаимодействием дымящей азотной кислоты и высшего оксида фосфора, который является сильным водоотнимающим средством, можно получить высший оксид азота:

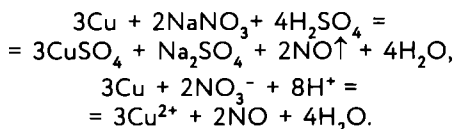


Необходимо помнить, что при взаимодействии металлов с азотной кислотой водород почти никогда не выделяется.

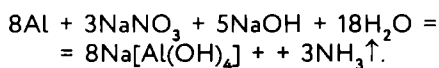
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Интересны две реакции восстановления нитратов в растворе, одна — в кислой, другая — в щелочной среде.

1. Раствор, полученный добавлением разбавленной серной кислоты в раствор нитрата, обладает свойствами разбавленной азотной кислоты. Так, при взаимодействии меди с таким раствором выделяется NO :



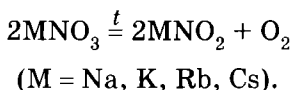
2. Алюминий и цинк растворяются в щелочном растворе с выделением водорода. В момент выделения сначала образуется атомарный водород, который является очень сильным восстановителем. Если в этом растворе содержится нитрат-ион, то атомарный водород восстанавливает нитрат-анион до аммиака:



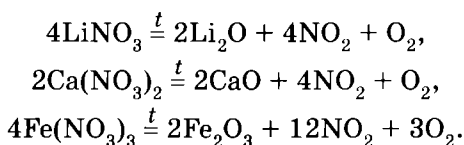
Концентрированная азотная кислота на холоде пассивирует алюминий, хром и железо. Реакция этих металлов с концентрированной кислотой возможна только при нагревании.

Соли азотной кислоты — нитраты $M(NO_3)_x$. Гидролиз нитратов по аниону не протекает, так как азотная кислота — сильная. Нитраты термически неустойчивы, при их разложении получают различные продукты.

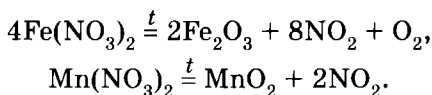
1. Разложение нитратов щелочных металлов, *кроме* лития. Металл-содержащим продуктом является нитрит:



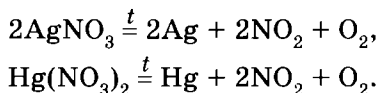
2. Для большинства металлов нитриты или не существуют, или термически неустойчивы. Поэтому продуктами разложения являются соответствующие оксиды, диоксид азота и кислород:



3. Если металл находится в невысокой положительной степени окисления и выделяющиеся газы-окислители могут его в этих условиях окислить, то образуется оксид металла в более высокой, устойчивой степени окисления:

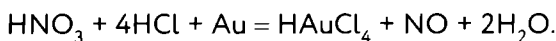


4. Если оксиды металлов термически неустойчивы, то при разложении нитратов образуются металлы:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

«Царская водка» — смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. Окислительное действие азотной кислоты и возможность образования хлоридных комплексов облегчает протекание многих окислительно-восстановительных реакций, и в такой смеси растворяются многие малореакционноспособные металлы, например золото:



Промышленное производство азотной кислоты. Известно несколько способов синтеза азотной кислоты, здесь мы рассмотрим современный метод (рис. 8.3).

Аммиак подвергают окислению кислородом воздуха. Это каталитический процесс, протекающий в присутствии платино-родиевого катализатора, сопровождающийся выделением большого количества тепла. Процесс проводят в *контактном аппарате* при температуре около 900 °С. Перед тем как попасть в контактный аппарат, аммиак и воздух смешиваются, нагреваются и сжимаются до давления порядка 0,7 МПа (7 атм). Таким образом, из *смесителя газов* выходит подготовленная воздушно-аммиачная смесь, которая затем попадает в *контактный аппарат*, где протекает реакция окисления аммиака:

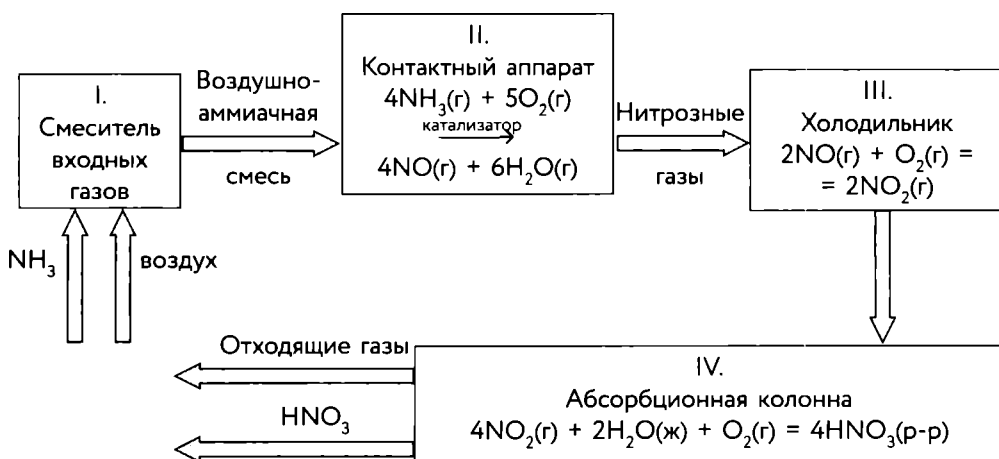
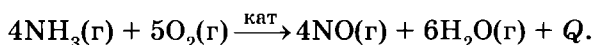
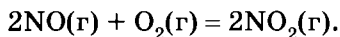
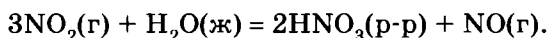


Рис. 8.3. Схема производственного цикла синтеза азотной кислоты

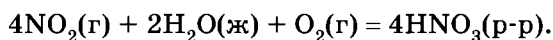
Далее газовая смесь несколько охлаждается в *холодильнике*, после чего происходит реакция окисления кислородом воздуха монооксида азота NO до диоксида азота NO₂:



Следующий этап — поглощение водой диоксида азота в присутствии кислорода воздуха, происходящее в *абсорбционной колонне*:



В присутствии кислорода воздуха идёт реакция окисления монооксида азота до диоксида азота, и суммарная реакция может быть записана следующим образом:



Из абсорбционной колонны получают водный раствор азотной кислоты и отходящие газы, которые представляют собой оставшиеся оксиды азота, кислород и азот. Раньше выбросы отходящих газов производства азотной кислоты можно было распознать по окраске — дым из заводской трубы шёл оранжево-бурого цвета, поэтому его называли «лисий хвост». Сейчас отходящие газы поглощают, не допуская выбросов в атмосферу. Кислота, получаемая в промышленности, имеет концентрацию от 60 до 68%, что объясняется образованием азеотропной смеси с водой при 68% по массе, которую нельзя разделить перегонкой, или же из 68%-го раствора получают 98%-й раствор кислоты, используя осушители, в первую очередь — концентрированную серную кислоту.

Азотная кислота производится в больших количествах, она используется в неорганическом и органическом синтезе для получения разнообразных нитросоединений, взрывчатых веществ, удобрений, красителей, искусственных волокон.

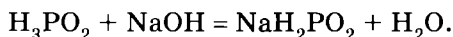


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Азотная кислота — сильный окислитель и нитрующий агент. При попадании HNO_3 на кожу возможен химический ожог, поэтому работать с азотной кислотой необходимо в защитных перчатках. При её попадании на кожу необходимо промывание большим количеством проточной воды. После контакта с азотной кислотой на коже остаётся жёлтый след из-за реакции нитрования с белками, включающими остатки аминокислот с ароматическими радикалами — *ксантопротеиновая реакция*.

Фосфор

H_3PO_2 — **фосфорноватистая кислота**. Это — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Из трёх атомов водорода, входящих в состав молекулы, два связаны с атомом фосфора и не проявляют кислотных свойств. Соли — гипофосфиты:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Фосфорноватистая кислота — одноосновная!

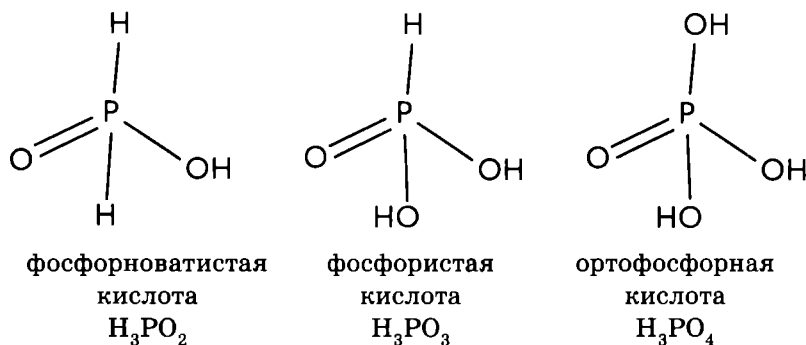
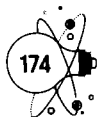
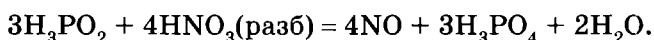
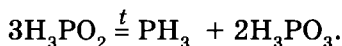


Рис. 8.4. Структуры фосфорных кислот

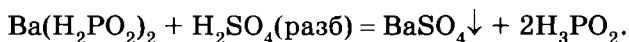
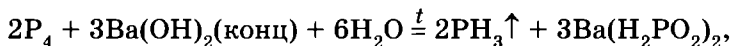
Соединения фосфора (+1), кислота и соли, проявляют восстановительные свойства:



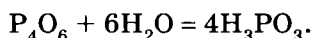
При нагревании и соли, и кислота диспропорционируют на фосфин и соединения со степенью окисления фосфора (+3):



Одним из способов получения H_3PO_2 является подкисление растворов гипофосфита бария разбавленной серной кислотой:



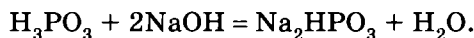
P_4O_6 или P_2O_3 — оксид фосфора(III), белое кристаллическое вещество с молекулярным типом кристаллической решётки, кислотный оксид. При растворении в воде образует раствор фосфористой кислоты:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

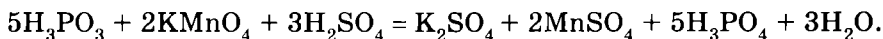
Фосфористая кислота H_3PO_3 — бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде, является двухосновной кислотой.

Из трёх атомов водорода один связан с атомом фосфора и не проявляет кислотных свойств. Соли — фосфиты:

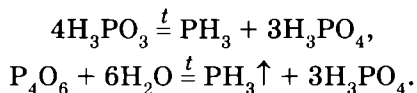




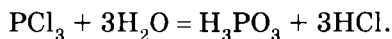
Все соединения фосфора (+3) проявляют восстановительные свойства:



При нагревании соединений фосфора в этой степени окисления происходит диспропорционирование на фосфин и соединение фосфора (+5):



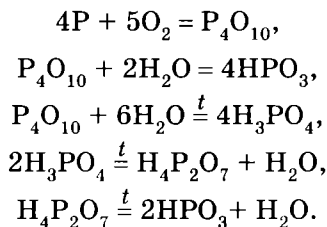
Тригалогениды фосфора могут быть использованы для получения фосфористой кислоты или её солей, в воде они мгновенно гидролизуются до соответствующего галогеноводорода и фосфористой кислоты:



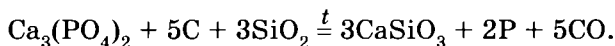
В щелочном растворе образуются соли кислот:



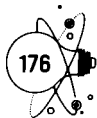
Высший оксид фосфора P_4O_{10} — оксид фосфора(V), белое кристаллическое вещество с молекулярным типом кристаллической решётки, сильное водоотнимающее средство, используется как осушитель. При растворении в воде образует смесь кислот — мета-, пиро- и ортофосфорной:



Ортофосфорная кислота H_3PO_4 — трёхосновная, средней силы по первой ступени и слабая по второй и третьей ступени кислота. Водные растворы средних солей, образованных ортофосфорной кислотой и сильными основаниями, имеют щелочную реакцию среды. Окислительные свойства фосфаты проявляют только в твёрдофазных реакциях с активными восстановителями при сильном нагревании:

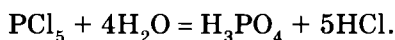


Эта реакция используется для получения фосфора в промышленности.

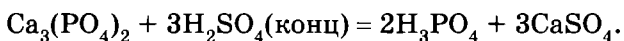
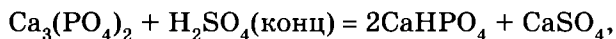
**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Минеральные удобрения, содержащие азот и фосфор:
простой суперфосфат — смесь $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и CaSO_4 ,
двойной суперфосфат — $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$,
преципитат — $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
фосфоритная мука — перемолотые природные ископаемые — фосфаты кальция,
селитры (натриевая, калиевая, аммиачная) — NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 ,
аммофос — смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,
мочевина, или карбамид, — $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$.

Пентагалогениды фосфора (пентаиодид не существует!) мгновенно гидролизуются в воде с образованием галогеноводорода и ортофосфорной кислоты:



Из природных источников азота в первую очередь надо отметить атмосферный азот; среди природных ископаемых — нитраты: KNO_3 — калийная селитра, NaNO_3 — чилийская селитра. Среди природных ископаемых, содержащих фосфор, следует отметить апатит, или фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксипатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Действуя на фосфаты концентрированной серной кислотой, можно последовательно получать гидрофосфат, дигидрофосфат кальция и фосфорную кислоту:



Фосфор и азот входят в состав минеральных удобрений. Эти элементы необходимы для правильного роста, развития и хорошего плодоношения растений.

► § 8.5. УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ (IVA ГРУППА)

Общая характеристика. К элементам главной подгруппы IV группы относятся углерод C, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb. Электронные конфигурации внешнего слоя атомов всех этих элементов ns^2np^2 , поэтому в соединениях они проявляют степени окисления от -4 до $+4$. С увеличением атомного номера в подгруппе уменьшается электроотрицательность элементов, и по аналогии с V и VI группами Периодической системы наблюдается постепенное изменение свойств элементов: углерод и кремний — типичные неметаллы, для германия

характерны промежуточные свойства, а олово и свинец — металлы. Для углерода и кремния характерны ковалентные соединения.

Почти во всех соединениях углерод и кремний четырёхвалентны. Атомы углерода в простых веществах и во многих соединениях образуют между собой достаточно прочные связи — как одинарные, так и кратные. Связи между атомами кремния значительно слабее, поэтому соединений с такими связями известно немного и они неустойчивы.

В соединениях с кислородом углерод образует кратные связи, например в молекулах CO и CO₂. Для кремния выгоднее образовывать несколько одинарных связей вместо кратных, поэтому для SiO₂ реализуется атомный тип кристаллической решётки с образованием трёхмерной сети — Si—O—Si—O—.

Углероду свойственна аллотропия — он может существовать в форме нескольких простых веществ: алмаз, графит, аморфный углерод (древесный уголь, активированный уголь), карбин, фуллерен, графен.

Алмаз — высокопрочные прозрачные бесцветные кристаллы. Атомы углерода в алмазе находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, кристаллическая решётка алмаза — атомная. Алмаз имеет уникальную твёрдость и преломляющую способность, что очень важно для создания режущих инструментов и ювелирных украшений. **Графит** — серая, непрозрачная, жирная на ощупь масса. В графите атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии, что обуславливает слоистую структуру графита, состоящую из плоских шестиугольников. Слоистой структурой графита объясняется его электро- и теплопроводность.

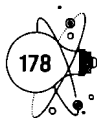


ВАЖНО ЗНАТЬ!

В простейшем приближении принято считать, что графит имеет атомную структуру.

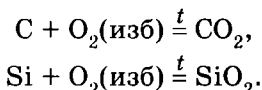
Кремний как простое вещество существует в виде нескольких аллотропных модификаций. **Аморфный** кремний представляет собой бурый порошок, **кристаллический** — светло-серые, твёрдые, хрупкие кристаллы металлического вида. Кристаллический кремний подобен алмазу и обладает атомной кристаллической решёткой.

Нахождение в природе. Углерод занимает 11-е место среди элементов по распространённости на Земле. В атмосфере он содержится в виде CO₂, входит в состав многих горных пород и минералов, например мел, известняк, мрамор (химическая формула CaCO₃), доломит MgCO₃ · CaCO₃, малахит (CuOH)₂CO₃. Углерод входит в состав белков, нуклеиновых кислот, углеводов, без которых невозможна жизнь живых существ и растений.



Кремний — самый распространённый после кислорода элемент в земной коре. В природе кремний встречается в виде *кремнезёма* — оксида кремния(IV) SiO_2 (иногда его называют кварц или песок), силикатов и алюмосиликатов, например слюды, асбеста, талька.

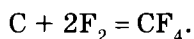
Химические свойства. Углерод и кремний в реакциях с простыми веществами, образованными более электроотрицательными элементами (кислородом, фтором, серой), проявляют свойства *восстановителей*. При нагревании графита и кремния с избытком кислорода образуются соответствующие высшие оксиды:



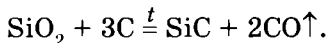
При нагревании углерода в условиях недостатка кислорода образуется монооксид углерода CO:



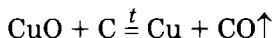
С фтором углерод и кремний реагируют при обычных условиях, образуя тетрафториды CF_4 и SiF_4 :



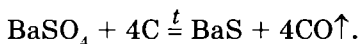
При нагревании смеси кварцевого песка и кокса при температуре около 2000°C образуется *карбид кремния*, или *карборунд* SiC — тугоплавкое вещество, близкое по твёрдости к алмазу и обладающее атомной кристаллической решёткой:



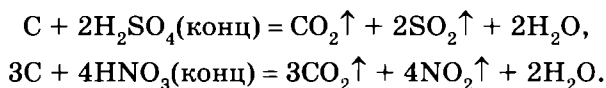
Углерод применяют для восстановления малоактивных металлов из их оксидов:



и для перевода сульфатов металлов в соответствующие сульфиды:



К действию обычных *кислот* углерод и кремний устойчивы. *Углерод* окисляется концентрированными серной и азотной кислотами:

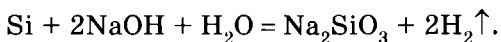


Кремний в концентрированных серной и азотной кислотах пассивируется и растворяется лишь в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот:

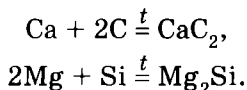


В этой реакции азотная кислота является окислителем, а плавиковая — комплексообразователем, она растворяет слой SiO_2 , образующийся на поверхности кусочков кремния в результате окисления.

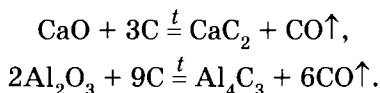
Кремний, в отличие от углерода, растворяется в водных растворах *щелочей* с выделением водорода:



Окислительные свойства углерод и кремний проявляют в реакциях с активными металлами, при этом образуются соответствующие карбиды и силициды:

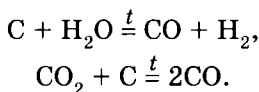


Углерод способен реагировать при нагревании с оксидами активных металлов, образуя оксиды и карбиды:

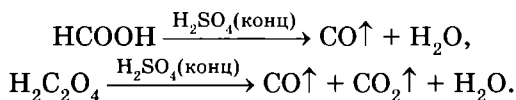


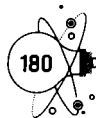
Применение углерода и кремния в виде простых веществ разнообразно. Алмаз, будучи драгоценным камнем, используется в ювелирной промышленности. Из-за своей высокой твёрдости он также находит применение в качестве абразива и материала для резцов и сверлящих инструментов. Графит применяется в качестве электродного материала в электрохимии; входит в состав смазочных материалов; используется в качестве замедлителя нейтронов в ядерных реакторах. Кремний широко используется в микроэлектронике в качестве полупроводникового материала для микросхем и в металлургии для получения чистых металлов.

Соединения углерода и кремния. Оксид углерода(II) CO (угарный газ) при обычных условиях — газ без цвета и запаха. Он ядовит, горит голубоватым пламенем, легче воздуха, плохо растворим в воде. Кроме сжигания углерода в недостатке кислорода, CO можно получать при взаимодействии раскалённого угля с водяным паром или с диоксидом углерода:

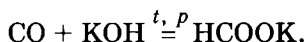


В лаборатории CO получают обезвоживанием муравьиной или щавелевой кислоты действием концентрированной серной кислоты как водоотнимающего средства:





При пропускании CO в расплав щёлочи при высоком давлении образуется формиат, соль муравьиной кислоты:



Благодаря этому CO формально считают ангидридом муравьиной кислоты. Однако получить муравьиную кислоту гидратацией монооксида углерода нельзя.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

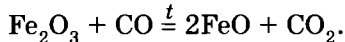
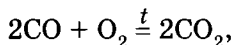
В обычных условиях оксид углерода(II) не взаимодействует с водой, щелочами или кислотами.

Степень окисления углерода +2 в монооксиде CO не отражает строение его молекулы, в которой помимо двух связей, образованных по обменному механизму при спаривании электронов углерода и кислорода, имеется ещё одна, образованная по донорно-акцепторному механизму за счёт неподелённой пары электронов кислорода (изображена стрелкой):



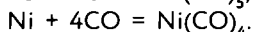
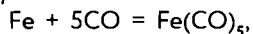
Наличие тройной связи объясняет прочность молекулы CO и её низкую реакционную способность при обычных температурах.

При повышенных температурах CO взаимодействует с кислородом и оксидами металлов:



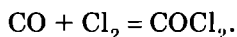
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Оксид углерода(II) способен взаимодействовать со многими переходными металлами с образованием летучих соединений — карбонилов:

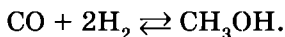


Степень окисления металла в карбониле принимается равной 0.

При пропускании смеси CO и Cl_2 через слой активированного угля можно получить ядовитый газ фосген, вызывающий паралич дыхательных путей:



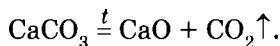
При нагревании монооксида углерода с водородом при повышенном давлении в присутствии катализатора образуется метиловый спирт:



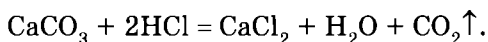
Оксид углерода(IV) (диоксид углерода, углекислый газ, угольный ангидрид) — газ без цвета и запаха, не поддерживающий дыхания и горения, тяжелее воздуха. Он растворим в воде (88 объёмов CO_2 в 100 объёмах H_2O при 20 °C). При атмосферном давлении твёрдый диоксид

углерода переходит сразу в газ, минуя жидкое состояние. Молекула CO_2 — линейная, с двумя двойными связями $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

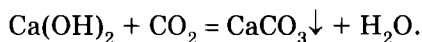
В промышленности для получения CO_2 используют разложение мрамора или известняка при нагревании:



В лаборатории для получения больших количеств диоксида углерода на мрамор действуют соляной кислотой:

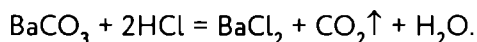


Чтобы обнаружить выделяющийся CO_2 , его пропускают через известковую воду, при этом выпадает белый нерастворимый осадок карбоната кальция:

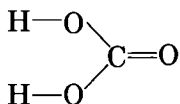


ВАЖНО ЗНАТЬ!

При действии на соли угольной кислоты сильных кислот наблюдается выделение газа CO_2 , что используется как качественная реакция на эти соли:

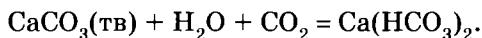


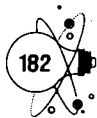
При растворении CO_2 в воде частично образуется очень слабая двухосновная угольная кислота H_2CO_3 , её молекула имеет следующее строение:



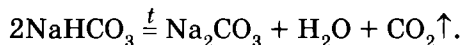
Угольная кислота в свободном виде неустойчива. Как двухосновная кислота, она образует средние соли — карбонаты и кислые — гидрокарбонаты.

Из всех карбонатов в воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (хуже всех растворим Li_2CO_3) и аммония. В водном растворе могут существовать гидрокарбонаты только щелочных и щелочноземельных металлов, а также железа(II) и свинца(II), все они хорошо растворимы. Под действием избытка оксида углерода(IV) нерастворимые в воде карбонаты превращаются в растворимые гидрокарбонаты:



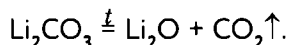


При нагревании гидрокарбонаты разлагаются на карбонаты, углекислый газ и воду:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Карбонат лития, в отличие от карбонатов других щелочных металлов, разлагается при нагревании:

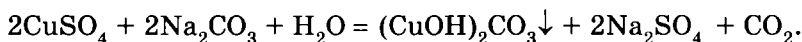


Большинство карбонатов при нагревании разлагаются на оксид металла и диоксид углерода:



Термически стабильные карбонаты щелочных металлов плавятся без разложения.

Кроме средних и кислых карбонатов, известны основные карбонаты, образуемые металлами, которым соответствуют слабые основания, при действии на их соли средними карбонатами:



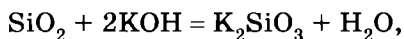
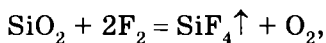
Основной карбонат меди $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ — нерастворимое вещество зелёного цвета, в природе встречается в виде минерала малахита.

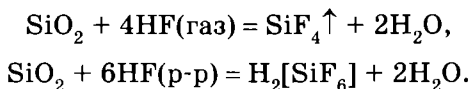
Из солей угольной кислоты наибольшее практическое значение имеет сода Na_2CO_3 и её различные кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кристаллическая сода), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, питьевая сода NaHCO_3 , поташ K_2CO_3 , мел, известняк и мрамор, имеющие состав CaCO_3 .

Оксид кремния, кремнезём SiO_2 — твёрдое, очень тугоплавкое вещество (температура плавления более 1700°C), встречается в природе в виде минералов кварца, кристобалита и тридимита. Диоксид кремния имеет прочную атомную решётку.

Кварц широко используется в различных областях науки, техники и микроэлектроники, и часто для нужд последней его выращивают искусственно с определёнными параметрами кристаллической решётки.

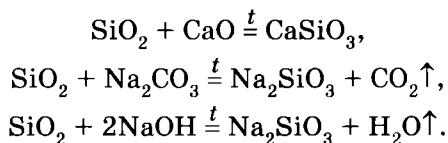
Химические свойства оксида кремния(IV). Все формы SiO_2 в воде практически нерастворимы, при обычных условиях на них действуют лишь фтор, газообразный фтороводород, растворы щелочей и плавиковая кислота:



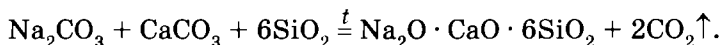


Последняя реакция используется при травлении стекла.

Диоксид кремния — типичный кислотный оксид, поэтому при сплавлении он реагирует с основными оксидами, щелочами и карбонатами с образованием силикатов:



Приведённые выше реакции лежат в основе промышленного получения различных стёкол, а также цемента. Обычное стекло, имеющее состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$, получают сплавлением смеси соды, песка и известняка при температуре $\sim 1400^\circ\text{C}$ до полного удаления газов:



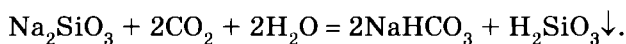
Силикаты широко используются в строительной промышленности для производства цемента, вяжущего материала, который при смешивании с водой затвердевает.

Кремниевую кислоту H_2SiO_3 получают действием минеральных кислот на растворы силикатов или гидролизом галогенидов и сульфидов кремния, поскольку прямое взаимодействие SiO_2 с водой невозможно.

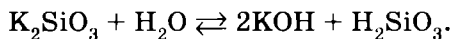
Из силикатов, солей кремниевой кислоты, в воде растворимы только силикаты натрия и калия, называемые «жидким стеклом», остальные силикаты — тугоплавкие, нерастворимые в воде вещества. Кремниевая кислота при нагревании разлагается:



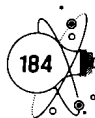
При хранении на воздухе растворы силикатов мутнеют из-за вытеснения кремниевой кислоты углекислым газом, содержащимся в воздухе (H_2SiO_3 слабее угольной кислоты). Реакция силикатов с CO_2 является качественной для обнаружения силикат-ионов:



Водные растворы растворимых силикатов имеют сильнощелочную реакцию вследствие гидролиза:

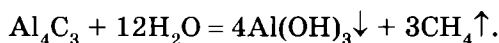


Жидкое стекло используют для укрепления грунтов, для изготовления силикатного клея и огнеупорных тканей.

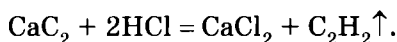
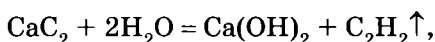


Карбиды и силициды. Соединения углерода и кремния с менее электроотрицательными элементами (чаще всего с металлами) называют карбидами и силицидами.

Среди карбидов металлов выделяют метаниды и ацетилениды. Метаниды можно рассматривать как производные метана, содержащие углерод в степени окисления -4 (Be_2C , Al_4C_3). Они интенсивно разлагаются водой с выделением метана:

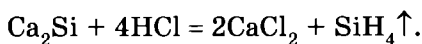


Ацетилениды являются производными ацетиленом со степенью окисления углерода -1 (Li_2C_2 , Ag_2C_2 , Cu_2C_2 , CaC_2). Ацетилениды серебра и меди(I) получают при пропускании ацетиленом через растворы солей, чаще всего через аммиачные растворы оксида серебра или хлорида меди(I). Ацетилениды сильно взрывчатые, они интенсивно разлагаются водой и кислотами с выделением ацетиленом:



И для углерода, и для кремния известны **водородные соединения**. Здесь внимание будет уделено соединениям кремния, поскольку химия водородных соединений углерода подробно изложена в части III настоящей книги.

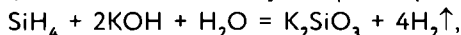
При взаимодействии силицидов активных металлов (Mg , Ca , Li) с водой и кислотами выделяется простейшее водородное соединение кремния — моносилан, которое чаще всего называют просто силаном SiH_4 :



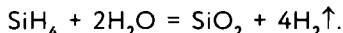
Кремневодороды по своему строению подобны углеводородам. Молекула силана — правильный тетраэдр с атомом кремния в центре. Это бесцветный газ, имеющий запах плесени, самопроизвольно воспламеняющийся на воздухе, сильно ядовитый.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

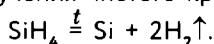
В отличие от метана, силан взаимодействует с растворами щелочей:



вода также гидролизует силан, но значительно медленнее:



При нагревании выше 400°C силан распадается на кремний и водород, эту реакцию используют для получения чистого кремния:



Подобно алканам, силаны образуют гомологический ряд $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

Глава 9. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП

► § 9.1. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ (IA ГРУППА)

Общая характеристика. В главную подгруппу I группы Периодической системы (IA группу) входят элементы литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs и радиоактивный франций Fr. Реагируя с водой, эти металлы образуют растворимые гидроксиды, сильные основания, называемые щелочами, — отсюда и происходит их общее групповое название «щелочные металлы».

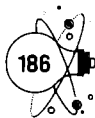
Щелочные металлы открывают каждый период, начиная со второго; следовательно, у них имеется только по одному электрону на внешнем энергетическом уровне. Валентные ns^1 электроны этих элементов легко могут быть удалены, так как атому энергетически выгодно отдать один электрон, превратившись в положительно заряженный ион и приобретя конфигурацию инертного газа. Поэтому все простые вещества — щелочные металлы проявляют сильные восстановительные свойства. От Li к Cs увеличивается радиус атома и уменьшается энергия ионизации.

Простые вещества — металлы IA группы имеют серебристо-белый цвет, и только цезий — золотистый. Они очень мягкие, их можно резать ножом. У всех этих металлов низкая температура плавления, которая уменьшается от Li к Cs (последний плавится уже при 28 °C). У лития, натрия и калия плотность меньше 1 г/см³, они легче воды и плавают на её поверхности, реагируя с ней.

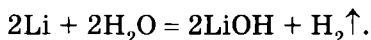
Из-за высокой химической активности щелочных металлов по отношению к воде и кислороду их хранят под изолирующим от атмосферы слоем керосина.

Нахождение в природе. Щелочные металлы химически очень активны, поэтому не встречаются в природе в виде простых веществ. Их можно обнаружить либо в минералах в виде соединений с другими элементами, либо в форме ионов в морской воде. Морская вода содержит растворённый хлорид натрия NaCl, а в почве присутствуют соли калия, например сильвин KCl и карналлит KCl · MgCl₂. Другие минералы, содержащие щелочные металлы: каменная соль NaCl, калийная селитра KNO₃, чилийская селитра NaNO₃, криолит Na₃AlF₆. Из древесной золы можно выделить поташ K₂CO₃.

Натрий и калий являются жизненно важными элементами. В тканях млекопитающих действует система транспорта ионов натрия или калия, называемая калий-натриевый насос. Он обеспечивает необходимое соотношение концентраций ионов натрия или калия во внеклеточном и внутриклеточном пространстве.



Химические свойства. Важным свойством щелочных металлов является их высокая активность по отношению к воде. Наиболее спокойно, без взрыва, реагирует с водой *литий*:



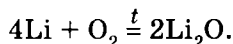
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Щелочные металлы — настолько сильные восстановители, что их реакции с кислотами не проводят.

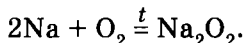
При проведении аналогичной реакции с маленьким кусочком *натрия* наблюдаются жёлтое пламя и небольшой взрыв. *Калий* ещё более активен: в этом случае взрыв гораздо сильнее, а пламя окрашено в фиолетовый цвет. Поэтому очевидно, что реакции щелочных металлов с любыми веществами в водных растворах проводить не следует (металл будет активно взаимодействовать с водой).

Взаимодействие с кислородом. В зависимости от металла продукты горения элементов IА группы на воздухе имеют разный состав.

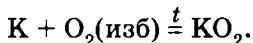
► *Литий* сгорает на воздухе с образованием оксида:



► *Натрий* при горении на воздухе в основном образует пероксид Na_2O_2 с небольшой примесью надпероксида NaO_2 :



► *Калий, рубидий и цезий* сгорают в основном до надпероксидов:

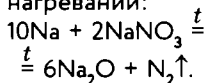


ВАЖНО ЗНАТЬ!

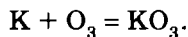
Оксиды, пероксиды, надпероксиды и озониды — кристаллические вещества ионного строения, в состав которых входят ионы O^{2-} , O_2^{2-} , O_2^- и O_3^- соответственно.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

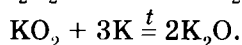
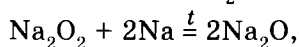
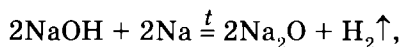
Для получения оксидов можно использовать реакцию нитратов натрия или калия с металлом при нагревании:



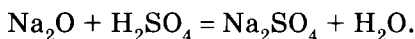
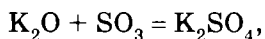
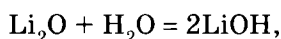
Тяжёлые щелочные металлы способны к образованию относительно устойчивых озонидов:



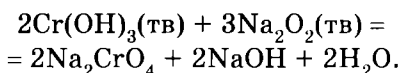
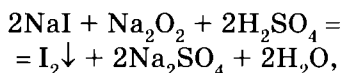
Чтобы получить оксиды натрия и калия, приходится нагревать смеси гидроксида, пероксида или надпероксида с избытком металла в отсутствие кислорода:



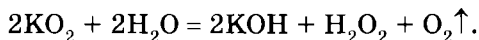
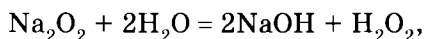
Оксиды щелочных металлов — типичные основные оксиды: они реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:



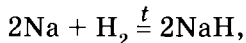
Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов — сильные окислители:



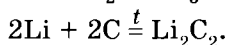
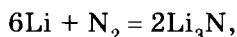
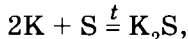
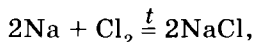
Пероксиды и надпероксиды щелочных металлов интенсивно взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды и пероксид водорода:



Кроме кислорода, щелочные металлы реагируют со многими неметаллами. При нагревании они соединяются с водородом с образованием гидридов:

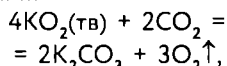


с галогенами, серой, фосфором, углеродом и кремнием металлы IA группы реагируют с образованием соответственно галогенидов, сульфидов, фосфидов и карбидов, например:

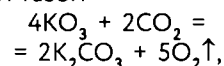


ЭТО ИНТЕРЕСНО

Реакция надпероксида калия:



так же, как и реакция озонида калия с углекислым газом

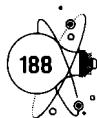


используется для регенерации атмосферы в замкнутых пространствах.

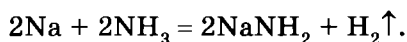


ВАЖНО ЗНАТЬ!

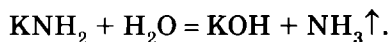
Только литий способен взаимодействовать с азотом без нагревания. При нагревании лития на воздухе образуются сразу два продукта — нитрид и оксид.



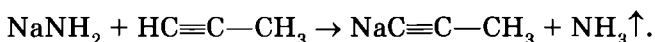
Щелочные металлы растворяются в жидком аммиаке, а также взаимодействуют с парами аммиака при нагревании, образуя кристаллические амиды:



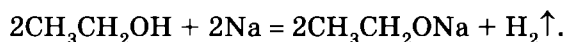
Амиды легко разлагаются водой с образованием щёлочи и аммиака:



Амиды щелочных металлов проявляют свойства очень сильных оснований. Они вступают в реакции с такими слабыми кислотами, как алкины, давая ацетилениды:



Щелочные металлы могут взаимодействовать со многими органическими веществами, в частности с чистыми (безводными) спиртами, образуя алкоголяты:

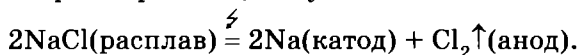


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Для качественного определения щелочных металлов используют способность их ионов окрашивать пламя.

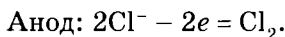
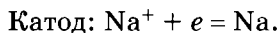
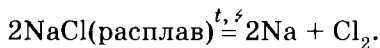
Щелочные металлы и все их соединения окрашивают пламя в определённый, характерный для данного металла, цвет. Карминово-красный цвет характерен для *лития* и его соединений, жёлтый цвет характерен для соединений *натрия*, фиолетовый — *калия*. Для проведения качественного анализа платиновую проволоку погружают в раствор исследуемого вещества и затем вносят в бесцветное пламя горелки.

Способы получения. Щелочные металлы получают в основном электролизом расплавов их галогенидов (чаще всего — хлоридов), добываемых как природные ископаемые, либо полученных выпариванием воды соляных озёр или рассола, получаемого из скважин:

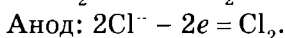
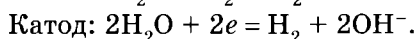
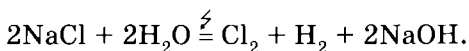


Щелочные металлы — одни из самых активных металлов, очень хорошие восстановители, и это обуславливает возможные способы их получения — наиболее широко используется электролиз расплавов хлоридов. Например, при электролизе расплава хлорида натрия про-

дуктом восстановления, выделяющимся на катоде, является натрий, а продуктом окисления, который образуется на аноде, — хлор:



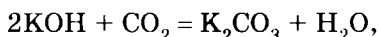
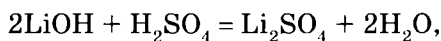
Получить щелочные металлы электролизом водных растворов их солей, например хлоридов, нельзя, так как на катоде будет происходить восстановление и выделение водорода, а не металла. Таким способом получают хлор и водород из растворов (рассолов) хлорида натрия, а из полученного после электролиза раствора извлекают техническую щёлочь:



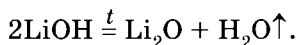
ВАЖНО ЗНАТЬ!

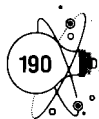
Использовать *водные растворы* солей для электролитического получения щелочных металлов нельзя, поскольку щелочные металлы в электрохимическом ряду напряжений находятся значительно левее водорода, и электролиз приведёт лишь к образованию в растворе соответствующих щелочей и выделению водорода на катоде (см. § 8.2).

Гидроксиды щелочных металлов — белые, расплывающиеся на влажном воздухе вещества, водные растворы которых являются сильными основаниями. Они участвуют во всех реакциях, характерных для оснований (реагируют с кислотами, кислотными оксидами, амфотерными оксидами и гидроксидами):

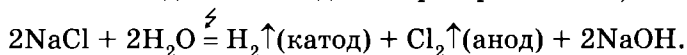


Гидроксиды щелочных металлов при нагревании плавятся и возгоняются без разложения, за исключением гидроксида *лития*, который так же, как гидроксиды металлов IIА группы, при прокаливании разлагается на оксид и воду:

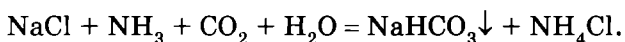




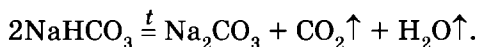
Для получения гидроксидов щелочных металлов в основном используют электролитические методы. Наиболее крупнотоннажным является получение гидроксида натрия электролизом концентрированного водного раствора поваренной соли NaCl в электролизере с диафрагмой (с разделёнными катодным и анодным пространствами):



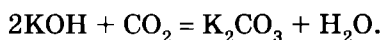
Ещё одним важным продуктом, содержащим щелочной металл, является карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 . Основное количество соды производят по методу Сольве. Суть метода состоит в следующем: водный раствор NaCl , к которому добавлен аммиак, насыщают углекислым газом при температуре $26\text{--}30^\circ\text{C}$. При этом наблюдается образование малорастворимого гидрокарбоната натрия, называемого *питьевой содой*:



Добавка аммиака в методе Сольве необходима для нейтрализации кислой среды, возникающей при пропускании CO_2 в раствор, и для образования необходимого гидрокарбонат-иона HCO_3^- . При прокаливании гидрокарбоната натрия получается *кальцинированная*, или *стиральная*, сода Na_2CO_3 :



Карбонат калия (поташ) K_2CO_3 не получают по методу Сольве, так как, в отличие от кислой соли натрия, гидрокарбонат KHCO_3 хорошо растворим в воде. Карбонат калия получают действием CO_2 на раствор гидроксида калия:



В прошлом поташ получали из древесной золы.

Применение соединений металлов IА группы. Мировое производство гидроксида натрия составляет десятки миллионов тонн в год, он используется для изготовления мыла, синтетических моющих средств, производства искусственного волокна, получения органических соединений, например фенола. Мировой объём производства соды также достигает десятков миллионов тонн в год. Основному потребителю соды — стекольной промышленности — ежегодно необходимо около 10 миллионов тонн кальцинированной соды Na_2CO_3 .

Натриевые соли высших жирных кислот используются для приготовления мыла. Хлорид натрия (поваренная соль) используется в пищевой промышленности как вкусовая добавка и консервирующее вещество. Силикат натрия («жидкое стекло») находит применение в качестве клея (силикатный клей). Кюриолит Na_3AlF_6 применяется при получении алюминия электролитическим способом.

Калий — один из макроэлементов, он необходим растениям в больших количествах. Наиболее широко применяемыми калийсодержащими соединениями являются нитрат калия, необходимый для производства удобрений, и поташ K_2CO_3 , используемый в производстве стекла и жидкого мыла.

► § 9.2. МАГНИЙ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ (IIA ГРУППА)

Общая характеристика. В главной подгруппе II группы находятся элементы бериллий Be, магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радиоактивный радий Ra. У всех элементов внешний электронный уровень имеет строение ns^2 . Все простые вещества IIA группы являются металлами и имеют серебристо-белый цвет. Кальций, стронций и барий называют щелочноземельными металлами.

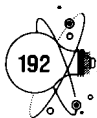
В подгруппе от бериллия до бария с ростом порядкового номера элемента увеличиваются атомные и ионные радиусы, уменьшаются потенциалы ионизации, другими словами, закономерно увеличиваются металлические и восстановительные свойства, а также основные свойства оксидов и гидроксидов. Для всех элементов IIA группы устойчивой является степень окисления +2.

Самым тугоплавким металлом подгруппы является бериллий. Из-за невысокой плотности этот металл является очень ценным для самолётостроения и незаменимым при создании тугоплавких сплавов.

В отличие от устойчивых на воздухе бериллия и магния, на поверхности которых образуется прочная оксидная плёнка, щелочноземельные металлы, как и щелочные, хранят под керосином или в запаянных металлических банках.

Нахождение в природе. Все металлы второй группы химически активны, поэтому встречаются только в соединениях, в которых находятся в форме двухзарядных катионов. *Магний* чаще всего встречается в составе сульфатных и карбонатных пород, например доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Сульфат магния содержится в растворённом виде в морской воде. Также известен минерал карналлит $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. *Кальций* присутствует в земной коре в виде карбоната, образующего известняк, мел, мрамор, кальцит; а также силикатов, алюмосиликатов, ангидрита $CaSO_4$, гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорита CaF_2 , апатита $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$. *Барий* и *стронций* встречаются в основном в виде сульфатов и карбонатов.

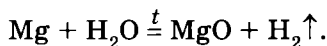
Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} находятся в биологических жидкостях всех живых существ. Организм взрослого человека содержит приблизительно один килограмм *кальция* (в основном в костях и зубах). *Магний* входит в состав пигмента зелёных растений — хлорофилла.



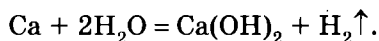
Химические свойства. Из-за разной реакционной способности металлов ПА группы их реакции с водой протекают по-разному. Из-за наличия защитной оксидной плёнки бериллий и магний не очень активны в реакциях с водой.

Бериллий не реагирует с водой.

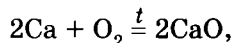
Магний не растворяется в холодной воде, но взаимодействует с горячей, в парах воды он превращается в оксид:



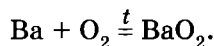
Барий, стронций и кальций энергично реагируют уже с холодной водой с выделением водорода:



При взаимодействии металлов II группы с кислородом образуются оксиды:



а у бария при температуре 500 °С наряду с оксидом образуется и пероксид:

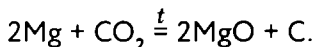


Бериллий, как и магний, активно реагирует с кислородом. Для магния характерно очень высокое сродство к кислороду.



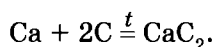
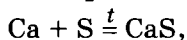
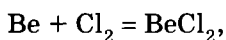
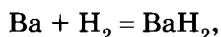
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Магниевая лента горит даже в атмосфере углекислого газа, связывая при этом кислород:

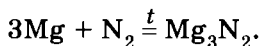


Именно поэтому горящий магний нельзя тушить, используя углекислотный огнетушитель.

В реакциях с другими неметаллами образуются соответствующие бинарные соединения — гидриды, галогениды, сульфиды, карбиды и т.п.



Магний образует нитрид при нагревании на воздухе:

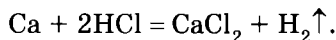
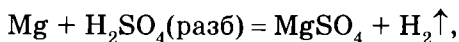




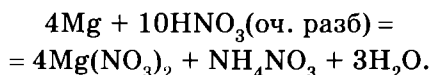
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Твёрдое вещество, образующееся при горении магния на воздухе, является смесью оксида и нитрида магния.

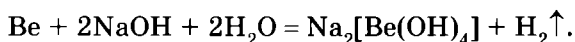
Все металлы IIA группы растворяются в растворах сильных кислот-неокислителей, выделяя водород:



С очень разбавленной азотной кислотой (HNO_3 — окислитель в любой концентрации) кальций и магний реагируют без выделения газообразных продуктов:

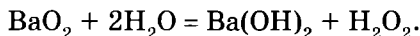
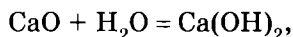


Бериллий растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей, образуя соответствующие тетрагидроксобериллаты (комплексные соединения):

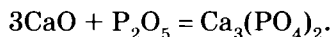
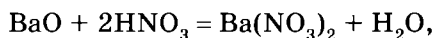


Оксид кальция CaO имеет техническое название «негашёная известь», а гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — «гашёная известь». «Известковым молоком» называют белую взвесь избытка гидроксида кальция в насыщенном водном растворе. Прозрачный раствор гидроксида кальция иногда называют «известковая вода», а раствор гидроксида бария — «баритовая вода».

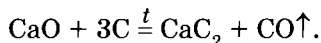
Все оксиды и пероксиды щелочноземельных металлов реагируют с водой, образуя щёлочи:

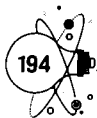


Оксиды щелочноземельных элементов и магния проявляют все свойства основных оксидов, они реагируют с кислотами и кислотными оксидами:

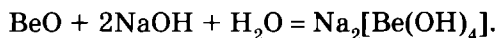


Нагреванием негашёной извести с коксом получают карбид кальция:



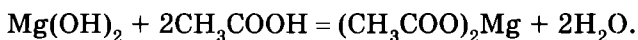
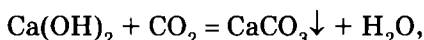


Оксид бериллия является амфотерным, поэтому он способен растворяться в растворах щелочей с образованием соответствующих гидроксобреллатов:



Растворимость гидроксидов бериллия и магния в воде незначительна, как и растворимость их оксидов. В ряду $\text{Be}(\text{OH})_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ba}(\text{OH})_2$ повышается растворимость оснований в воде и увеличивается их сила. Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ является амфотерным гидроксидом, а гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — основанием средней силы. Гидроксиды щелочноземельных металлов — сильные основания, щёлочи.

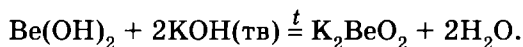
Гидроксиды элементов IIА группы реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



Амфотерный $\text{Be}(\text{OH})_2$ растворяется в растворах щелочей:



В твёрдом состоянии эти вещества реагируют при сплавлении:

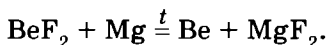


ВАЖНО ЗНАТЬ!

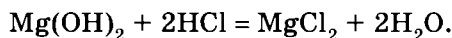
Для качественного определения щелочноземельных металлов используют способность их атомов окрашивать пламя горелки.

При внесении металла или его соединения на платиновой проволоке в бесцветное пламя горелки оно окрашивается в соответствующий цвет. Ионы Ca^{2+} дают *кирпично-красное (тускло-красное)* свечение, ионы Sr^{2+} — *красно-малиновое*, Ba^{2+} — *травянисто-зелёное*.

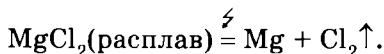
Получение. Бериллий получают восстановлением магнием из фторида:



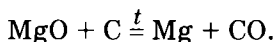
Один из способов получения магния в промышленности — из морской воды. Содержащиеся в ней ионы магния осаждают в виде гидроксида, который затем переводят в хлорид:



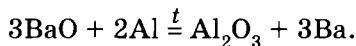
Получившийся хлорид магния обезвоживают, расплавляют и используют для электролитического получения магния:



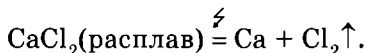
Можно получать магний, нагревая оксид с углеродом (коксом):



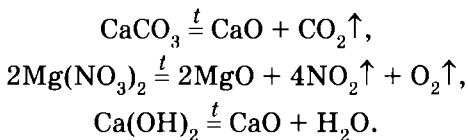
Для получения бария используют алюмотермию:



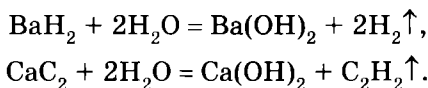
Кальций и стронций получают электролизом расплавов хлоридов:



Для получения оксидов металлов IIA группы, кроме прямого взаимодействия металлов с кислородом, используют реакции термического разложения солей и гидроксидов:



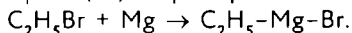
Для получения *гидроксидов* элементов IIA группы можно использовать реакции гидридов, нитридов, фосфидов и карбидов этих элементов с водой:

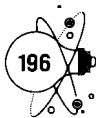


Применение. Бериллий используют для получения лёгких, жаропрочных сплавов. Магний нужен для получения лёгких сплавов (особенно с алюминием) для нужд автомобиле- и самолётостроения. Магний применяют в качестве протекторных анодов для защиты стальных трубопроводов и корпусов морских судов от коррозии.

ЭТО ИНТЕРЕСНО

Щелочноземельные металлы способны вступать в реакции со многими органическими веществами, образуя металлоорганические соединения. Наиболее широко используемыми являются магнийорганические соединения R-Mg-X (R — алкильный или арильный радикал, X — галоген), называемые реактивами Гриньяра. Для получения реактивов Гриньяра к магниевой стружке добавляют раствор соответствующего галогеналкана в диэтиловом эфире, при этом происходит экзотермическая реакция, например:





Соединения кальция находят применение в производстве стекла, в промышленности строительных материалов (цемент, бетон, гипс, кирпич).

► § 9.3. АЛЮМИНИЙ (IIIА ГРУППА)

Общая характеристика. Главную подгруппу третьей группы Периодической системы (IIIА подгруппу) открывает бор, являющийся типичным неметаллом. Аналогично IА и IIА подгруппам, в этой подгруппе свойства первого элемента заметно отличаются от свойств остальных представителей подгруппы: алюминия, галлия, индия и таллия. Алюминий проявляет металлические свойства, которые далее в ряду галлий — индий — таллий усиливаются. Всем элементам IIIА подгруппы свойственна электронная конфигурация внешнего уровня ns^2np^1 , что определяет высшую степень окисления +3.

Кристаллический бор почти такой же твёрдый, как алмаз. Он обладает полупроводниковыми свойствами, подобно кремнию. Бор — очень тугоплавкий элемент, остальные представители подгруппы — легкоплавкие металлы, в особенности галлий. Как и в других группах, с увеличением атомного номера увеличивается радиус атома элемента.

Алюминий в свободном виде — серебристо-белый металл, обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Алюминий очень лёгкий и мягкий, что делает его незаменимым в производстве проводов.

Нахождение в природе. Алюминий — самый распространённый металл на Земле (третье место среди всех элементов). Из-за высокого сродства к кислороду алюминий не встречается в природе в виде свободного металла, а входит в состав глинозёмов Al_2O_3 , бокситов $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, криолита Na_3AlF_6 и других минералов. Кроме того, алю-

миний встречается в виде алюмосиликатов в таких породах, как глина, слюда и полевой шпат.

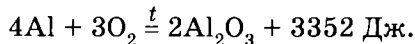
ЭТО ИНТЕРЕСНО

Для снятия оксидной плёнки используют амальгмирование алюминия (обработку ртутью). Ртуть способна растворять в себе алюминий, образуя амальгаму (сплав алюминия со ртутью Al/Hg), что предотвращает образование плёнки и способствует быстрому взаимодействию алюминия с водой.

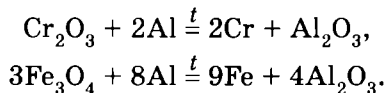
Химические свойства. Поверхность алюминия обычно покрыта тонкой, но очень прочной плёнкой оксида Al_2O_3 , которая предохраняет его от взаимодействия с окружающей средой. Благодаря этой плёнке поверхность алюминиевых изделий кажется тусклой и жирной на ощупь. Если оксидную плёнку удалить механически или химически, то очень недолго, до образования новой плёнки, металл будет энергично реагировать с водой:



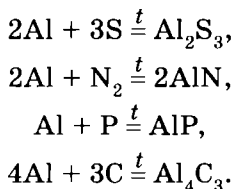
Окисление алюминия кислородом (особенно если алюминий находится в виде стружек или порошка) происходит с большим выделением энергии, что свидетельствует о высоком сродстве алюминия к кислороду:



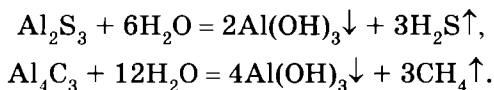
Благодаря этому алюминий используется для восстановления металлов из их оксидов методом алюмотермии, например:



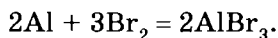
При нагревании алюминий взаимодействует с другими неметаллами — серой, азотом, фосфором и углеродом:



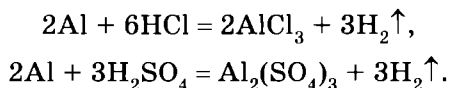
Все эти соединения алюминия полностью гидролизуются водой с образованием гидроксида алюминия и, соответственно, сероводорода, аммиака, фосфина и метана, например:



Алюминий при комнатной температуре активно реагирует со всеми галогенами, образуя галогениды:

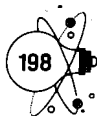


Алюминий легко растворяется в соляной кислоте любой концентрации и разбавленной серной кислоте с выделением водорода:

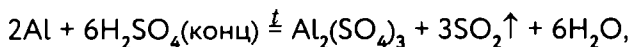


ВАЖНО ЗНАТЬ!

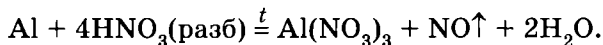
Концентрированные серная и азотная кислоты на холоде пассивируют алюминий, поэтому холодную концентрированную азотную кислоту можно хранить в алюминиевых ёмкостях. При нагревании



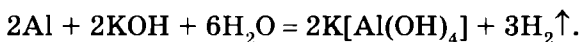
алюминий восстанавливает эти концентрированные кислоты без выделения водорода:



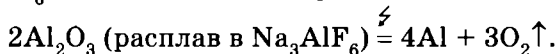
В разбавленной азотной кислоте происходит реакция с выделением оксида азота(II):



Алюминий растворяется не только в кислотах, но и в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоалюминатов и выделением водорода:

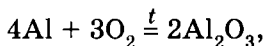


Способы получения. Алюминий получают электрохимическим путём — электролизом боксита Al_2O_3 , растворённого в расплавленном криолите Na_3AlF_6 , на инертных электродах:

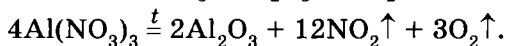
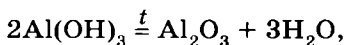


Электролитическое получение металла из водных растворов солей алюминия невозможно, так как на катоде будет выделяться водород, а не алюминий. Электрохимическое производство алюминия требует очень больших затрат электроэнергии, поэтому заводы по производству алюминия строят вблизи крупных электростанций.

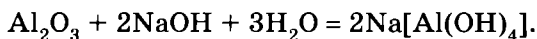
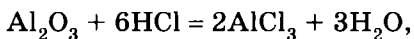
В лаборатории *оксид алюминия* (вещество белого цвета) можно получить, сжигая порошок металла в кислороде:



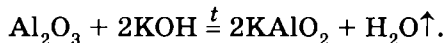
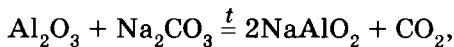
или разлагая нагреванием гидроксид или нитрат алюминия:



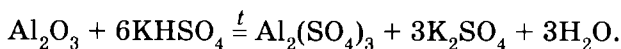
Оксид алюминия амфотерен, поэтому взаимодействует с кислотами и с растворами щелочей:



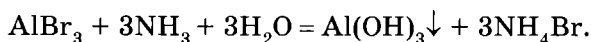
Твёрдый оксид алюминия при сплавлении со щелочами и карбонатами щелочных металлов образует метаалюминаты:



Оксид алюминия реагирует с кислыми солями:

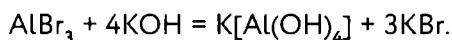


Свежеосаждённый *гидроксид алюминия* $\text{Al}(\text{OH})_3$ — студенистое белое вещество, практически не растворимое в воде, обладающее амфотерными свойствами. Он может быть получен обработкой солей алюминия раствором аммиака:

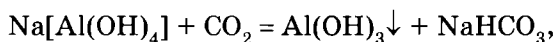


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Для осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из растворов солей не применяют щёлочь, поскольку возможно образование растворимых комплексных солей — тетрагидроксоалюминатов:



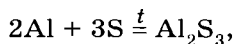
Из раствора тетрагидроксоалюмината гидроксид алюминия можно осадить, пропуская CO_2 :



или



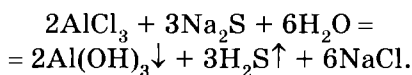
Из гидроксида и оксида алюминия можно получить практически все соли алюминия. Почти все соли алюминия и сильных кислот хорошо растворимы в воде и при этом сильно гидролизуются. Соли алюминия, образованные слабыми кислотами, подвергаются очень сильному гидролизу и не существуют в водных растворах. Например, сульфид алюминия можно получить прямым синтезом из элементов:



в воде он необратимо гидролизуется:

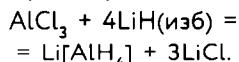


а обменная реакция в растворе между галогенидом алюминия и сульфидом натрия приводит к полному взаимному гидролизу этих солей:

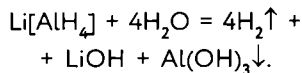


ЭТО ИНТЕРЕСНО

Образование *алюмогидрида лития* $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ происходит при взаимодействии галогенида алюминия с избытком гидрида лития в неводном растворителе:



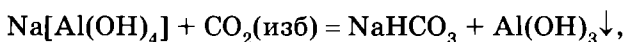
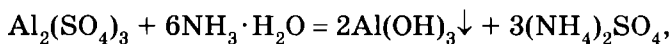
Алюмогидрид лития используется в органической химии в качестве сильного восстановителя, а также осушителя органических растворителей за счёт интенсивного взаимодействия с водой:



Квасцы — двойные соли алюминия общей формулой $M^I Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, где M^I — однозарядный катион (Na^+ , K^+ или NH_4^+). При растворении в воде квасцов, например алюмокалиевых $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, образуются ионы K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} .

Промышленное получение алюминия Al. Алюминий — один из самых распространённых элементов (первый среди металлов) в земной коре. Природными источниками алюминия являются бокситы, нефелины, каолины, алуниты, основным или одним из основных компонентов которых является оксид алюминия Al_2O_3 . Основными примесями в алюминийсодержащих природных ископаемых являются кремнезём SiO_2 и оксид железа Fe_2O_3 .

Первой и очень важной стадией производства является получение чистого глинозёма Al_2O_3 , которую проводят, основываясь на различии поведения основного вещества и примесей в кислых и щелочных растворах. Обработка природного сырья кислотой позволяет отделить основную часть оксида кремния. Обработка растворами щелочей или сплавление с содой приводит к отделению соединений железа(III), которые в щелочном растворе остаются в виде осадка, а алюминий переходит в растворимый гидроксокомплекс. В конце первой стадии — очистки — получают чистый гидроксид алюминия, который прокаливают для получения оксида алюминия — глинозёма, для дальнейшего получения алюминия:

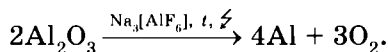


ЭТО ИНТЕРЕСНО

Природный минерал Al_2O_3 называется *корунд*. Крупные прозрачные кристаллы используются как драгоценные камни. Примеси хрома окрашивают корунд в красный цвет, и такие камни называют рубинами или яхонтами. Примеси других металлов, часто железа и титана, приводят к образованию корундов другого цвета — синего, зелёного, их называют сапфирами. Кристаллический оксид алюминия обладает высокой твёрдостью, огнеупорными свойствами, низкой реакционной способностью. Сейчас производят большое количество искусственных сапфиров и рубинов, которые применяют в качестве часовых камней — деталей часовых механизмов.

Искусственный корунд — алунд — используется для изготовления керамических изделий для химического синтеза — тиглей, лодочек, трубок и др., которые используют для проведения высокотемпературных синтезов благодаря их огнеупорности и низкой реакционной способности.

Чистый оксид алюминия имеет высокую температуру плавления 2072 °С. Для снижения температуры плавления готовят раствор оксида алюминия в расплавленном криолите $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$. Температура плавления такой двухкомпонентной системы значительно ниже, чем у чистого алюминия, это позволяет получать жидкую фазу при температурах 950–980 °С. Также увеличивается электропроводность полученной жидкой фазы по сравнению с расплавом чистого оксида алюминия. Полученный расплав (раствор оксида алюминия в криолите) подвергают электролизу, в качестве электродов работают железный катод и графитовый анод. На катоде алюминий восстанавливается и из-за более высокой плотности, чем у расплава, опускается на дно электролитической ванны, откуда периодически сливается через специальные отверстия. На аноде выделяется продукт окисления — газообразный кислород. При высокой температуре кислород реагирует с графитовым анодом, при этом образуются оксиды углерода, что приводит к расходу анодного материала. Суммарно реакцию получения алюминия можно записать в следующем виде:



Алюминий, а также металлы IA и IIA подгрупп являются очень активными металлами, хорошими восстановителями, и из водных растворов их получить в виде простых веществ нельзя. Метод, разработанный уже более 100 лет назад, требует затрат большого количества электричества и большого расхода графитовых анодов. Однако, за исключением некоторых локальных усовершенствований, метод промышленного получения алюминия остаётся неизменным до настоящего времени.

Применение алюминия и его соединений. Алюминий производится в больших масштабах, он необходим для получения сплавов, используемых в машино- и авиастроении, широко используется в электротехнике, в химической промышленности как восстановитель для получения ряда металлов, в качестве компонента термитных смесей, также алюминий находит применение в быту. Металлический алюминий и его сплавы широко используются в транспортном машиностроении, например для создания самолётов, судов и автомобилей, в производстве электрических проводов. В пищевой промышленности из алюминия изготавливают упаковочные материалы, пищевую фольгу и посуду.

Алюминий легко образует сплавы с другими металлами. Медь, никель и цинк повышают прочность металла и его твёрдость, а магний — его коррозионную устойчивость. Наиболее распространёнными сплавами алюминия являются дуралюмин (дюраль): 95% Al, 4% Cu,



1% (Mg, Fe, Si); силумин — сплав алюминия и кремния и алюминиевая бронза — сплав, содержащий 89% меди.

Многие соединения алюминия имеют важное практическое значение. Безводный AlCl_3 применяют в качестве катализатора в реакции Фриделя — Крафтса, алюмогидрид лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ используется в качестве восстановителя. В текстильной промышленности в качестве протравы при крашении тканей и в кожевенной промышленности при дублении кож широко используются квасцы.

Глава 10. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: ХРОМ, МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ, МЕДЬ, ЦИНК, СЕРЕБРО

В школьной программе рассматривается химия нескольких переходных металлов (d -металлов), а именно хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка и серебра. Рассмотрим основные закономерности в химии этих элементов. Среди названных металлов два — медь и серебро — находятся правее водорода в электрохимическом ряду напряжений металлов, а остальные — левее, однако переходные металлы менее активны, чем щелочные и щелочноземельные.

В твёрдом состоянии все металлы образуют кристаллические структуры, в которых реализуется металлическая связь. Температуры плавления и кипения для металлов различаются в очень широком диапазоне (табл. 10.1). Все металлы обладают высокой электро- и теплопроводностью, они ковкие и пластичные. Железо, а с ним часто хром и марганец, относят к *чёрным* металлам, получаемым в чёрной металлургии. Остальные — медь, цинк, никель, кобальт — к *цветным* металлам, являющимися продуктами цветной металлургии.

Таблица 10.1

Основные характеристики d -металлов

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
Электронная конфигурация	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$

Окончание таблицы

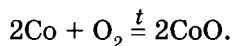
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
Радиус атома, Å	1,249	1,24	1,24	1,25	1,25	1,28	1,33	1,44
$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	1857	1244	1535	1495	1453	1084	420	962
$T_{кип.}, ^\circ\text{C}$	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907	2212
Кристаллическая решётка								
Ряд напряжений металлов и положение d-металлов в нём $\text{Li} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cd} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Sn} \rightarrow \text{Pb} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Bi} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Hg} \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{Pd} \rightarrow \text{Pt} \rightarrow \text{Au}$								

Проявляемые степени окисления. Химические свойства любого элемента неразрывно связаны с электронной конфигурацией его атома. Для хрома и марганца известно очень большое число соединений, в которых они проявляют степени окисления от +2 до высшей степени окисления, +6 и +7 соответственно. Для железа соединения с высшей степенью окисления, равной номеру группы, в которой находится этот элемент, неизвестны. Максимальная степень окисления железа, проявляемая в соединениях, равна +6. В случае кобальта и никеля в школьной программе рассматривается только степень окисления +2, и, действительно, это очень устойчивое состояние для водных растворов солей этих металлов. Однако при образовании комплексов или гидроксидов кобальта и никеля есть примеры соединений с более высокими степенями окисления, в основном +3. У меди в водных растворах солей наиболее часто проявляется степень окисления +2, но также есть большое число соединений, в которых степень окисления меди равна +1, обычно это плохорастворимые или комплексные соединения. Для серебра наиболее устойчива степень окисления +1. У цинка валентными являются только электроны, находящиеся на внешнем уровне $4s^2$, предвнешний $3d^{10}$ подуровень полностью заполнен и не принимает участия в образовании связи, поэтому цинк в соединениях проявляет только степень окисления +2.

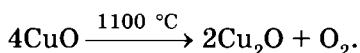
**ВАЖНО ЗНАТЬ!**

Для хрома, меди и серебра (см. табл. 10.1) наблюдается «проскок» («провал») электрона с s -орбитали внешнего уровня на d -орбиталь предвнешнего уровня.

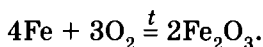
Оксиды металлов. При нагревании на воздухе все металлы, за исключением серебра, реагируют с кислородом с образованием оксидов. Для кобальта, никеля, меди и цинка это будут оксиды двухвалентных металлов:



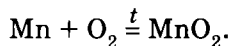
При более высокой температуре — выше 1100°C — чёрный оксид меди(II) разлагается с образованием красно-коричневого оксида меди(I):



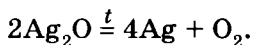
В случае хрома и железа при нагревании в чистом кислороде получают оксиды металлов в степени окисления +3:



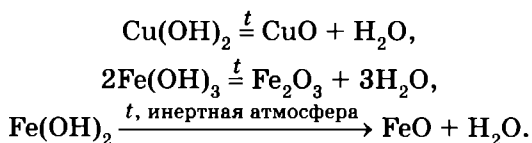
Нагревание марганца на воздухе или в атмосфере кислорода приводит к образованию чёрного MnO_2 :



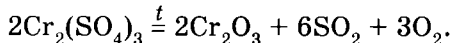
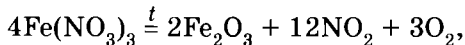
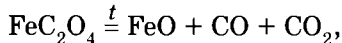
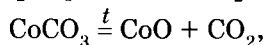
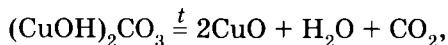
Серебро образует оксид, но его получают не прямым взаимодействием простых веществ, а косвенным путём, так как он термически малоустойчив и разлагается выше 280°C :



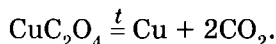
Существует много других способов получения оксидов. В первую очередь, это термическое разложение гидроксидов и солей кислородсодержащих кислот. Все перечисленные оксиды не реагируют с водой, но практически для всех есть соответствующие гидроксиды. В результате термического разложения гидроксидов можно получить оксиды металлов в соответствующих степенях окисления:



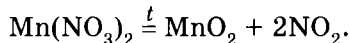
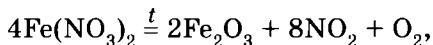
Также можно получить оксиды разложением солей — карбонатов, оксалатов, нитратов, сульфатов:



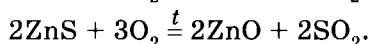
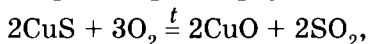
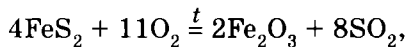
Однако надо помнить, что оксалат-ион проявляет свойства восстановителя, а нитрат- и сульфат-анионы — окислителей, поэтому при разложении этих солей может происходить окислительно-восстановительный процесс. Например, при разложении оксалата меди образуется металлическая медь:



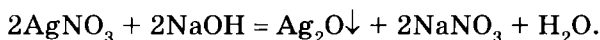
При разложении нитратов металлов получают соответствующие оксиды, но если металл может быть дополнительно окислен выделяющимися газами-окислителями, то образуется оксид металла в более высокой степени окисления:



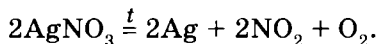
Оксиды металлов могут быть получены при обжиге сульфидов:



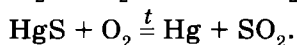
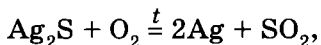
Серебро стоит особняком. Оксид серебра может быть получен при добавлении щёлочи к раствору соли серебра, так как его гидроксид неустойчив и сразу разлагается на воду и оксид:



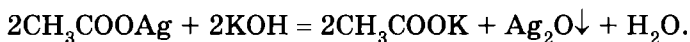
Разложение нитрата серебра, так же как и нитрата ртути, приводит к образованию не оксида, а металла из-за термической неустойчивости оксида:



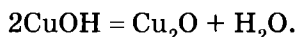
По той же причине — термической неустойчивости оксида — при обжиге сульфидов серебра и ртути образуется металл:



Гидроксиды металлов MOH. AgOH — неустойчивое соединение, при образовании сразу же отщепляет воду и превращается в коричнево-чёрный оксид серебра:



Гидроксид меди(I) CuOH — неустойчивое соединение жёлтого цвета, быстро переходит в оксид меди(I) красно-коричневого цвета:

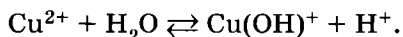


ВАЖНО ЗНАТЬ!

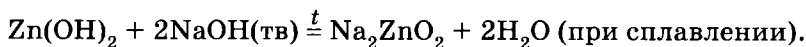
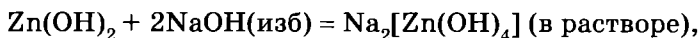
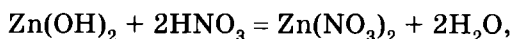
Гидроксид серебра является сильным основанием, поэтому в растворах солей серебра гидролиз по катиону не протекает. Реакция среды водных растворов солей серебра и анионов сильных кислот — нейтральная.

Гидроксиды металлов M(OH)₂ окрашены разнообразно: Cr(OH)₂ — жёлто-коричневый; Mn(OH)₂ — бледно-розовый, часто с бурой примесью из-за окисления до MnO₂; Fe(OH)₂ — белый, однако получить его непросто, так как из-за окисления до Fe(III) осадок бывает обычно разной интенсивности зелёного цвета; Co(OH)₂ — розовый; Ni(OH)₂ — зелёный; Cu(OH)₂ — сине-голубой; Zn(OH)₂ — белый.

Все перечисленные гидроксиды плохо растворимы в воде. Из-за того, что все гидроксиды являются основаниями средней силы, в растворах солей с анионами сильных кислот реакция среды кислая из-за гидролиза по катиону:

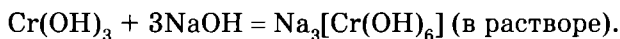
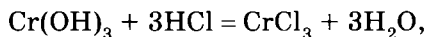


Среди перечисленных гидроксидов необходимо выделить гидроксид цинка из-за его амфотерных свойств. Гидроксид цинка реагирует как с кислотами, так и со щелочами с образованием гидроксокомплексов:

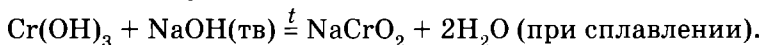
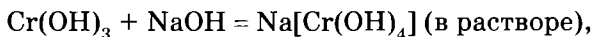


Гидроксиды металлов M(OH)₃. При повышении степени окисления катиона уменьшается основность соответствующих оксидов и гидроксидов и увеличиваются кислотные свойства.

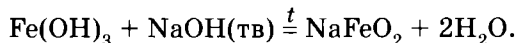
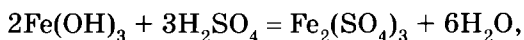
Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ — осадок серо-голубого цвета. Проявляет амфотерные свойства, растворяясь в кислотах и щелочах:



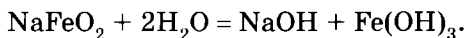
Также возможна запись и другой формы — тетрагидроксохромат-аниона:



Гидроксид железа(III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — осадок бурого или красно-коричневого цвета. Он растворяется только в кислотах, при сплавлении реагирует со щелочами с образованием ферритов(III), что также подтверждает его амфотерные свойства:

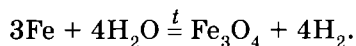


При взаимодействии ферритов с водой происходит полный гидролиз с образованием соответствующих гидроксидов:



Нерастворимые в щелочах гидроксиды металлов получают осаждением из растворов солей действием избытка щёлочи. Для гидроксидов металлов, растворимых в щелочах, осаждение из растворов солей производят контролируемым добавлением щёлочи, или добавлением раствора аммиака (если не образуются аммиачные комплексы; аммиачные комплексы известны для Cu(I) , Cu(II) , Ag(I) , Ni(II) , Zn(II)). Гидроксиды хрома(III) и железа(III) можно получить добавлением к раствору соответствующих солей хрома или железа соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой — карбоната натрия, гидрокарбоната натрия, сульфида натрия, гидросульфида натрия, силиката натрия, сульфита натрия. Все перечисленные гидроксиды хорошо растворяются в растворах кислот, а гидроксиды цинка и хрома(III) также ещё и в щелочах.

С водой при обычных условиях рассматриваемые d -металлы не реагируют, но возможно их взаимодействие с парами воды при нагревании:



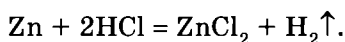
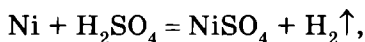
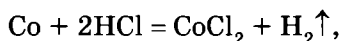
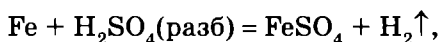
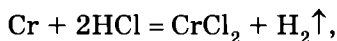
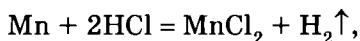
Это — старинный способ получения больших объёмов водорода («железо-паровой синтез»).



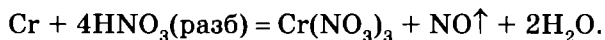
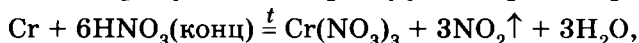
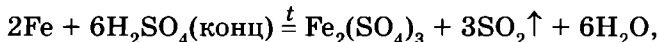
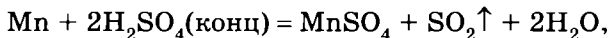
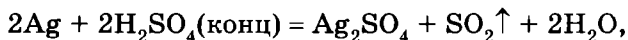
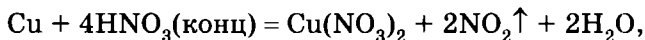
Поскольку серебро и медь находятся правее водорода в ряду напряжений, они не реагируют даже с парами воды.

Отличие в восстановительных свойствах *d*-металлов приводит к тому, что медь и серебро реагируют только с кислотами-окислителями, а в кислотах-неокислителях эти металлы не растворяются.

Таким образом, с кислотами-неокислителями реагируют хром, марганец, железо, кобальт, никель и цинк. Окислительные свойства в таких кислотах обусловлены ионом H^+ , который не является очень сильным окислителем, поэтому металлы переходят в невысокую положительную степень окисления +2:



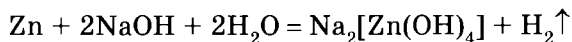
С кислотами-окислителями реагируют все перечисленные металлы, а также медь и серебро. В кислотах-окислителях в качестве окислителя выступают анионы, у которых окислительные свойства выражены значительно сильнее, чем у иона H^+ . Благодаря этому в случае железа и хрома образуются соли, в которых эти металлы имеют степень окисления +3. В случае марганца в кислой среде оказывается наиболее устойчивой степень окисления +2, поэтому и продуктами реакции будут соли марганца(II).



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Хром и железо пассивируются концентрированными азотной и серной кислотами, и реакцию с этими веществами следует проводить при сильном нагревании.

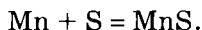
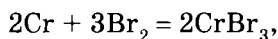
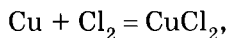
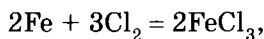
Отличительной особенностью цинка является взаимодействие с растворами щелочей:



(сходство с алюминием и бериллием).

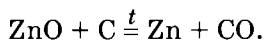
Эту реакцию можно использовать для получения водорода в лаборатории.

Все эти металлы при разных условиях (нагревание) взаимодействуют с большинством неметаллов, при этом получаются соответствующие соли — галогениды, сульфиды, фосфиды:

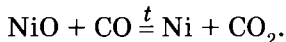


Получение металлов. Металлы получают восстановлением из оксидов. В качестве восстановителей можно использовать углерод (уголь, кокс), водород, монооксид углерода, активные металлы.

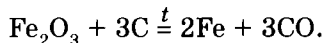
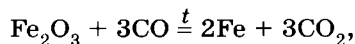
Восстановление углём (коксом) — очень распространённый способ получения многих металлов:



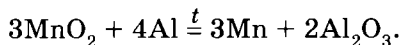
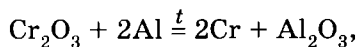
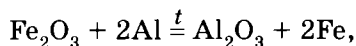
Однако этот способ не пригоден, если образуются устойчивые карбиды металлов. Удобнее в качестве восстановителя использовать монооксид углерода — в этом случае нет возможности для образования карбидов:

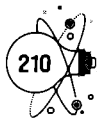


Реакции восстановления оксида железа углём (коксом) или монооксидом углерода протекают в доменных печах при получении чугуна. В промышленности железо получают в огромных количествах, поэтому восстановитель должен быть недорогим и доступным.



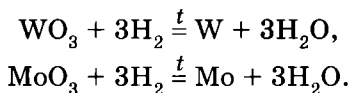
Для лабораторного получения железа и других металлов можно использовать *алюмотермию* — восстановление металла из оксида алюминием:



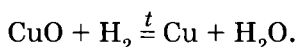


Смесь стехиометрических количеств оксида железа и алюминия является примером *термитных* смесей. При протекании реакции выделяется большое количество энергии в виде тепла и света, поэтому эту реакцию используют для проведения сварочных работ.

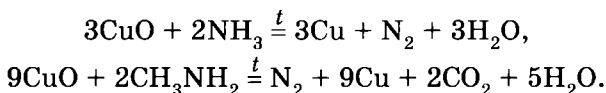
Некоторые металлы можно восстановить из их оксидов водородом. В случае таких металлов, как вольфрам и молибден, этот способ получения нашёл применение в промышленности:



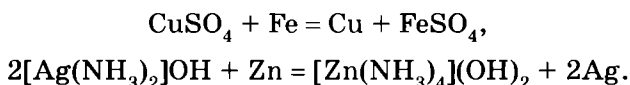
Для других металлов это — способ восстановления оксида в лабораторных условиях:



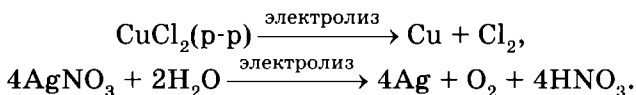
Также в качестве восстановителя можно использовать аммиак, амины или углеводороды:



Металлы можно получить и восстанавливая катионы из водных растворов другими, более активными, металлами. Особенно распространён этот способ получения для меди и серебра:



Металлы (чаще всего медь и серебро) также получают электролизом растворов. В сравнении с другими, электрохимический способ — более дорогостоящий, но он позволяет получать металлы высокой чистоты:



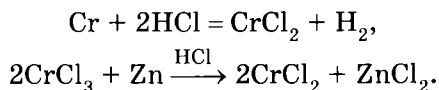
В случае металлов, стоящих в ряду напряжений левее водорода, при проведении электролиза водных растворов солей на катоде параллельно протекают два процесса — восстановление катионов металлов и водорода.

Хром Cr

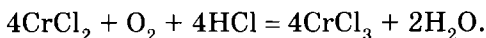
Хром в соединениях проявляет степени окисления +2, +3 и +6. При повышении степени окисления от +2 до +6 изменяются свойства оксидов и гидроксидов: CrO и $\text{Cr}(\text{OH})_2$ имеют основной характер, Cr_2O_3

и $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерны, а высший оксид CrO_3 имеет кислотный характер, ему соответствуют кислоты H_2CrO_4 и $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

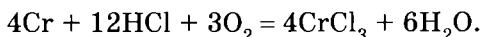
Двухвалентный хром можно получить при растворении металлического хрома в кислотах-неокислителях или восстановлением солей хрома(III) в кислой среде металлическим цинком:



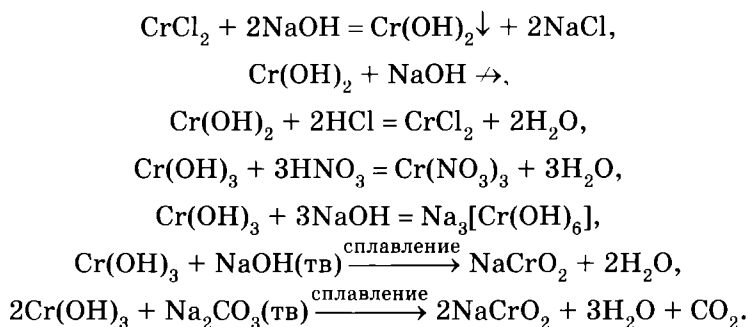
Хром в степени окисления +2 проявляет ярко выраженные восстановительные свойства и легко окисляется любыми окислителями. При доступе кислорода воздуха протекает реакция окисления:



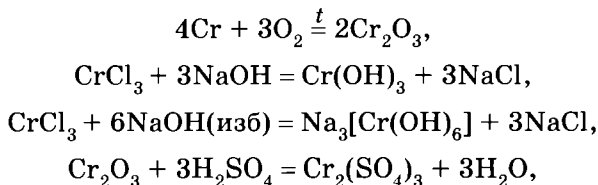
Реакция металлического хрома с кислотой-неокислителем протекает до степени окисления +2 (см. выше), а в присутствии окислителей образуется хром (+3):

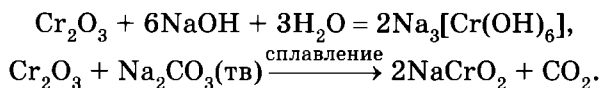


Гидроксид хрома(II) проявляет основные свойства, а гидроксид хрома(III) — амфотерные, что проявляется в реакциях со щелочами и кислотами:

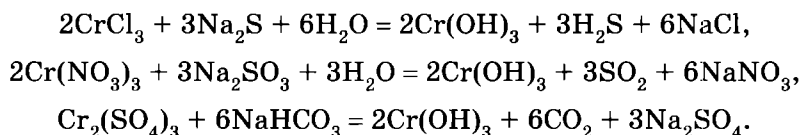


Степень окисления +3 является наиболее устойчивой для хрома. При окислении металлического хрома кислородом при нагревании образуется зелёный оксид Cr_2O_3 , проявляющий амфотерные свойства, а соответствующий ему гидроксид хрома(III) может быть получен из растворов солей хрома(III) при добавлении стехиометрического количества щёлочи или водного раствора аммиака:



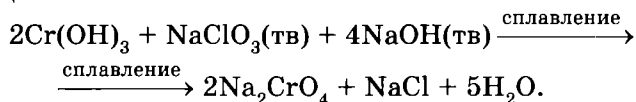


Амфотерность гидроксида хрома(III) приводит к тому, что соли хрома(III) очень сильно гидролизованы в водном растворе по катиону. При сливании растворов солей хрома(III) и солей слабых кислот происходит взаимное усиление гидролиза, которое приводит к образованию слабого основания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и соответствующей слабой кислоты. С этим связана невозможность получения из водных растворов сульфида, карбоната, сульфита хрома(III):

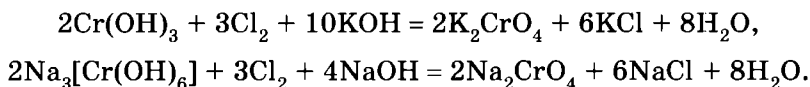


Сульфиды хрома CrS и Cr_2S_3 можно получить прямым взаимодействием простых веществ.

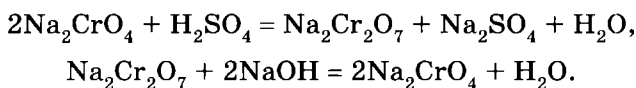
Реакции окисления хрома до высшей степени окисления проводят в щелочных растворах и расплавах. При сплавлении в качестве реагента, создающего щелочную среду, используют щёлочи или карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов:



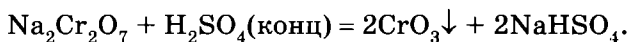
В водном растворе хром до высшей степени окисления можно окислить хлором, бромом, гипохлоритом натрия, перекисью водорода. Реакцию надо проводить в щелочной среде:



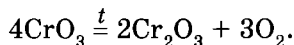
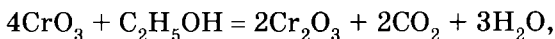
Высшей степени окисления в водном растворе соответствуют хромат и дихромат-анионы. Первый придаёт раствору ярко-жёлтую окраску, второй — оранжевую. Переход из хромат-аниона в дихромат и обратно очень лёгкий, и его возможно осуществлять, изменяя реакцию среды раствора — добавляя щёлочь или кислоту:



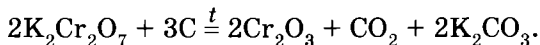
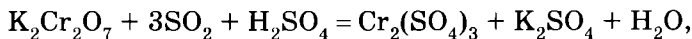
При добавлении к дихромату натрия концентрированной серной кислоты образуется осадок высшего оксида хрома:



CrO_3 — кристаллы красного цвета, очень сильный окислитель:

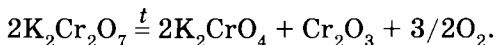


Дихромат калия — классический окислитель, используемый как в неорганическом, так и в органическом синтезе:

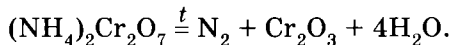


Продуктами восстановления являются соединения хрома(III). Если реакция протекает в кислой среде, то образуются соли, в состав которых входят катионы Cr(III) . Часто растворы солей Cr(III) имеют зелёную окраску. Если реакция протекает при реакции среды, близкой к нейтральной, то образуется гидроксид хрома Cr(OH)_3 . Взаимодействие в щелочной среде приводит к образованию зелёных растворов гидроксокомплексов хрома(III) $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$.

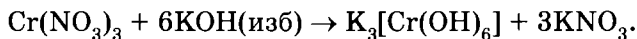
Нагревание дихромата калия приводит к разложению с выделением кислорода:



Всем известен опыт под названием «вулканчик» — термическое разложение дихромата аммония. Из оранжевого кристаллического вещества получается зелёный, похожий на пепел, рыхлый порошок оксида хрома(III), а выделение газов похоже на извержение вулкана:

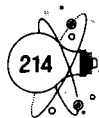


Как и все переходные элементы, хром образует большое число разнообразных комплексов. Об одном из них уже было сказано выше — это гексагидроксохромат(III)-анион, который образуется в сильнощелочных растворах, придавая им интенсивно зелёный цвет:

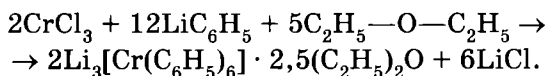
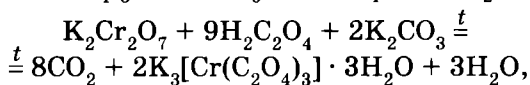
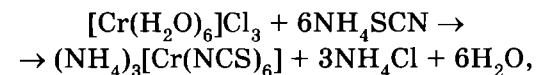


При охлаждении растворов, содержащих сульфат крупного однозарядного катиона — калия, аммония, рубидия и других и аквакатион хрома(III) $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$, осаждаются кристаллы бордово-фиолетового цвета состава $[\text{M}^I(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Cr(H}_2\text{O)}_6](\text{SO}_4)_2$ или иначе $\text{M}^I\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. К этим соединениям относятся, например, хромокалиевые квасцы. Эти соли относят и к кристаллогидратам, и к двойным солям, а также они могут быть рассмотрены, как содержащие в своём составе комплексные катионы.

Комплексы у Cr(III) инертные, т.е. реакция обмена лигандами протекает медленно. Поэтому комплексы хрома получают не только в ходе обменных реакций, но и в ходе окислительно-восстановительных про-



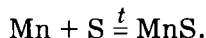
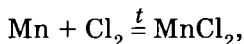
цессов, протекающих в присутствии избытка лиганда, который необходимо ввести во внутреннюю координационную сферу хрома, или в растворителях, не содержащих воду:



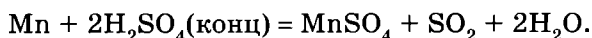
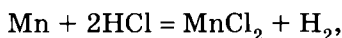
Существует много комплексов, для которых используют тривиальные названия. Для хрома таким примером может служить соль Рейнеке, или тетратиоцианатодиаминхромат(III) аммония состава $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$ (*транс*-изомер, все лиганды координируются через атом азота), соль Морланда, или тетратиоцианатодиаминхромат(III) гуанидиния $\text{C}(\text{NH}_2)_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]$.

Марганец Mn

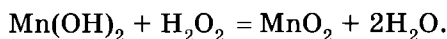
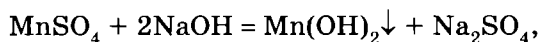
Марганец в соединениях проявляет степени окисления +2, +4, +6, +7. Марганец реагирует со многими неметаллами. Только с очень сильными окислителями, такими как фтор и кислород, получаются степени окисления выше +2. С большинством неметаллов марганец образует соединения в степени окисления +2:



При взаимодействии с кислотами-неокислителями и кислотами-окислителями получаются соли двухвалентного марганца:

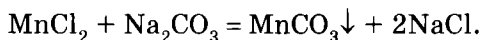
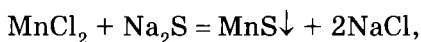


Гидроксид марганца(II) проявляет основные свойства, его можно осадить растворами щелочей или аммиака, образующийся бледно-розовый гидроксид очень легко окисляется, меняя окраску на бурую:

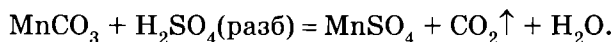
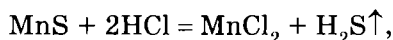


Гидроксид марганца(II) относится к основаниям средней силы, растворы солей марганца и анионов сильных кислот имеют кислую реакцию среды, но степень протекания гидролиза не очень высока. Добав-

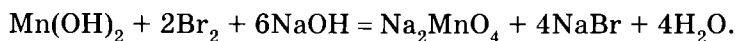
лением к растворам солей марганца сульфидов или карбонатов натрия можно осадить соответствующие плохо растворимые соединения розового цвета:



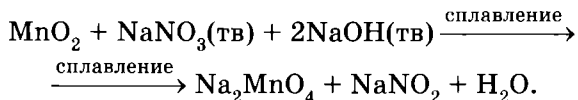
Сульфид марганца нельзя получить из водных растворов солей марганца действием раствора сероводородной кислоты, для его осаждения требуются растворы с более высокой концентрацией сульфид-ионов. Поэтому используют растворимые сульфиды и гидросульфиды щелочных металлов или аммония. Сульфид и карбонат марганца легко растворяются в кислотах-неокислителях:



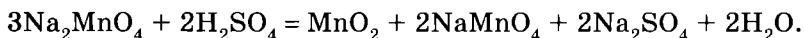
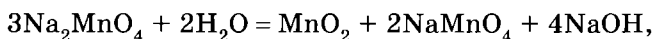
Окислить марганец до высокой степени окисления возможно в щелочной среде, при этом получают соединения марганца(VI). Окисление можно проводить в растворе или при сплавлении. Окислителями в водном растворе обычно служат хлор, бром или гипохлорит натрия:



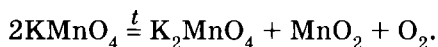
В качестве окислителей при сплавлении используют хлораты или нитраты щелочных металлов, чаще натрия или калия:

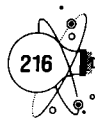


Окисление соединений марганца проводят в щелочной среде. Продуктом окислительно-восстановительной реакции является манганат(VI) тёмно-зелёного цвета, устойчивый только в щелочных растворах. При разбавлении таких растворов или подкислении кислотами, не проявляющими восстановительных свойств, происходит диспропорционирование шестивалентного марганца на диоксид марганца (плохо растворимое соединение, которое отделяется фильтрованием раствора) и перманганат:

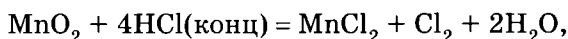


Термическое разложение перманганата калия — это лабораторный способ получения кислорода:

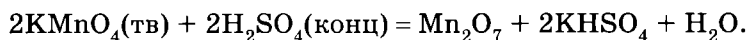




Соединения марганца(IV), (VI) и (VII) проявляют сильные окислительные свойства:



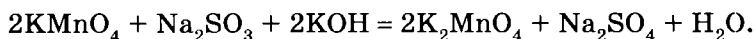
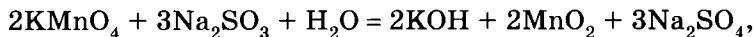
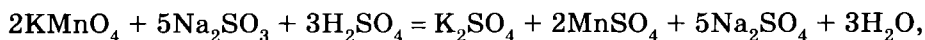
Как и в случае с дихроматом, добавление концентрированной серной кислоты к перманганату калия приводит к образованию высшего оксида марганца:



Высший оксид марганца Mn_2O_7 — это тёмно-зелёная маслянистая вязкая жидкость. Оксид марганца(VII) является чрезвычайно сильным окислителем, его реакции с восстановителями протекают очень бурно. Кроме того, оксид марганца(VII) термически неустойчив и при нагревании, а также просто при хранении разлагается на диоксид марганца и кислород:



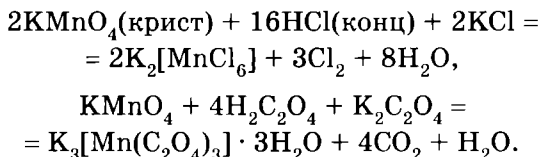
Перманганат калия является классическим окислителем, распространённым реагентом, используемым как в неорганическом, так и в органическом синтезе. В зависимости от реакции среды оказываются более устойчивыми различные восстановленные формы: в кислой среде происходит образование солей марганца(II), при протекании реакции в нейтральной среде выпадает осадок MnO_2 тёмно-коричневого цвета, при сильнощелочной реакции среды образуются тёмно-зелёные растворы, содержащие манганат(IV)-анионы MnO_4^{2-} :



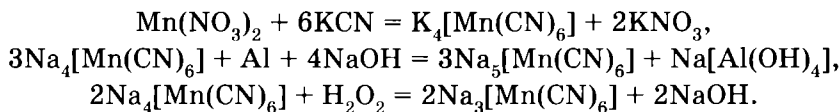
Для марганца известно много комплексных соединений.

При добавлении концентрированной соляной кислоты к кристаллическому перманганату калия промежуточными продуктами, которые можно выделить, являются хлоридные комплексы марганца(III) и (IV): $\text{K}_2[\text{MnCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$, для двухвалентного марганца также существуют комплексы различного состава $\text{K}[\text{MnCl}_3]$, $\text{K}[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ с коор-

динацией марганца тетрагональная пирамида, $K_4[MnCl_6]$. Добавление же к перманганату калия щавелевой кислоты может привести к разным продуктам — при избытке кислоты образуется $K_2[Mn(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, а при меньшем количестве кислоты образуется интенсивно окрашенный в винно-бордовый цвет $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, неустойчивый на свету. В растворе за счёт обмена лигандами возможно образование изомеров состава $K[Mn(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$.



Добавление к раствору соли марганца(II) цианид-ионов позволяет получить цианидный комплекс синего цвета, на который можно подействовать восстановителем и перевести в соединение с более низкой, непривычной степенью окисления марганца +1. Действием же окислителя на исходный комплекс можно получить соединение марганца в более высокой степени окисления +3:



Это — только некоторые примеры комплексов марганца. Реальное их число намного больше.

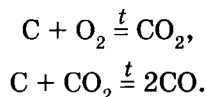
Железо Fe

Железо в промышленности получают в огромных количествах. При первичной переработке руд получают чугуны — это сплав железа, содержащий небольшое количество углерода. Чугун отличается устойчивостью к коррозии, он прочный, твёрдый, но не пластичный. Благодаря своим свойствам чугун используют для изготовления высокохудожественных изделий — оград парков, мостов, скульптур (каслинское литьё), посуды, печей, а также различных деталей в машиностроении и судостроении. Последующей переработкой чугуна получают стали — сплавы железа с различными металлами, с очень низким содержанием углерода. Существует очень много марок сталей, которые, в зависимости от своих специфических свойств, широко используются в промышленности, технике и в быту. Давно известны булатная и дамаская стали, использовавшиеся для изготовления холодного оружия — клинков, режущих изделий.

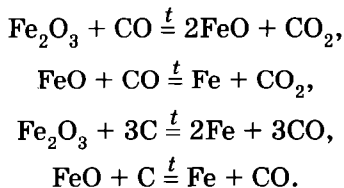


Производство чугуна и стали. Железо в виде сплавов производится в огромном количестве (около миллиарда тонн в год), все остальные металлы получают в значительно меньшем объёме. В качестве сырья используют оксиды железа Fe_2O_3 (гематит) или Fe_3O_4 (магнетит). Переработка оксидов железа может быть разделена на два этапа. Первый этап — восстановление углеродом (коксом) или монооксидом углерода (угарным газом, оксидом углерода(II)). При этом образуется чугун — железо с определённым содержанием углерода. Второй этап заключается в дальнейшей переработке чугуна — частичном удалении углерода, содержащегося в исходном чугуне, и добавлении определённых металлов для получения стали с заданными характеристиками.

Производство чугуна проводят в доменных печах — это сооружения очень больших размеров, высотой более 30 метров, построенные из огнеупорного кирпича и других огнеупорных материалов. В печь загружают горючее — древесный уголь, каменноугольный кокс, руду и флюсы. Снизу печи через специальные отверстия — фурмы — подается воздух, необходимый для горения кокса. При этом протекают реакции:



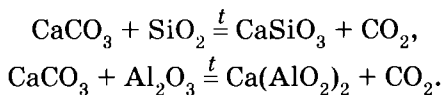
Руда при нагревании начинает реагировать с коксом и с угарным газом. Температура в печи зависит от уровня, на котором находится руда с коксом: в самом низу — около 1500°C , а сверху печи — около 500°C . Образующееся железо представляет собой тяжёлую жидкость (температура плавления железа 1535°C , плотность около 8 г/мл), которая стекает в низ печи (горн) в ходе реакции восстановления.



В результате контакта жидкого железа и кокса полученное жидкое железо превращается в жидкий чугун.

В любой руде содержатся примеси. Для их удаления добавляют вещества, которые будут с примесями образовывать легкоплавкие шлаки. В процессе получения чугуна примесями являются оксид кремния SiO_2 и оксид алюминия Al_2O_3 (песок и глина), а также фосфаты, сульфаты и др. Оксид железа(II) образует соединения и с оксидом кремния, и с оксидом алюминия, что приводит к потере железа. Чтобы этого не

происходило, кроме руды и кокса в доменную печь загружают карбонат кальция CaCO_3 — известняк:



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Получаемое таким образом железо называют чугуном, он содержит более 2% углерода по массе, а также в небольшом количестве примеси других металлов и неметаллов.

Образуются прочные соединения с катионами кальция, легкоплавкие и менее плотные, чем жидкое железо, поэтому в доменной печи расплавленные шлаки находятся над жидким железом. Это позволяет через специальное отверстие в печи производить отвод шлака (сначала это отверстие забито глиной). Жидкое железо сливается через другое отверстие, расположенное в самом низу доменной печи.

Чугун обладает низкой механической прочностью, он не ковкий, его химическая стойкость зависит от состава. Чугун по своим физическим свойствам очень хорошо подходит для изготовления различных предметов методом литья. Для придания чугуна определённых свойств в него вводят добавки — таким образом получают легированный чугун.

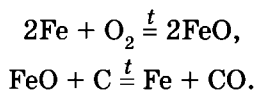


ВАЖНО ЗНАТЬ!

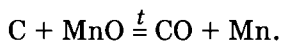
Сталь — это сплав на основе железа, со значительно меньшим, чем в чугуне, содержанием углерода — не больше 2% по массе.

Большая часть чугуна идёт на производство сталей. В состав сталей входят также другие металлы, придающие стали определённые свойства. Передел чугуна в сталь может осуществляться двумя методами — *конвертерным* и *мартеновским*. В настоящее время на крупных производствах от мартеновского способа получения отказываются из-за большого загрязнения окружающей среды.

При конвертерном способе чугун заливают в ёмкость, по форме напоминающую грушу, со стенками из огнеупорных материалов, и через специальные отверстия продувают воздух или кислород. Кислород, падая в горячий чугун, частично окисляет металл до оксидов, при этом выделяется большое количество тепла, что поддерживает реакцию, а образовавшийся оксид восстанавливается углеродом, присутствующим в чугуне, до металла:



Также при конвертерном способе возможно добавление в чугун оксидов переходных металлов, при нагревании происходит реакция с углеродом, приводящая к уменьшению содержания углерода в сплаве и образованию добавок соответствующего *d*-металла:

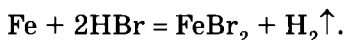


При содержании в полученном сплаве большого количества оксида проводят раскисление — добавление дополнительного количества чугуна, содержащего определённые количества углерода.

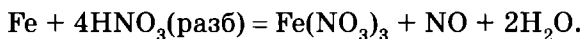
Кроме конвертерного и кислородно-конвертерного способов, сейчас для выплавки сталей определённых марок используют *электросталеплавильный* способ.

Существует большое количество марок сталей. Добавление тех или иных легирующих добавок позволяет изменять коррозионную устойчивость стали, плотность, твёрдость, электропроводность, жаропрочность и другие характеристики, важные для различных областей науки и техники.

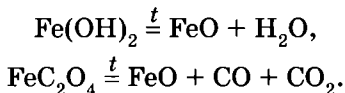
Железо в соединениях проявляет степени окисления +2, +3 и +6. При растворении железа в кислотах-неокислителях образуются соли железа(II):



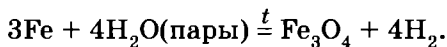
При реакции с кислотами-окислителями образуются соли железа(III):



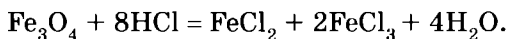
Оксид железа(II) можно получить термическим разложением гидроксида или оксалата железа(II) в инертной атмосфере:



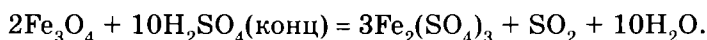
Кроме оксидов железа(II) FeO и (III) Fe_2O_3 , существует ещё смешанный оксид (II, III) Fe_3O_4 , который может быть представлен в виде $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Взаимодействие железа с парами воды приводит к образованию железной окалины:



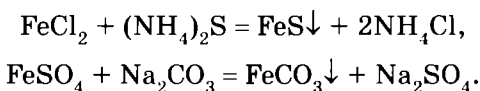
При взаимодействии с кислотами-неокислителями происходит образование двух солей, так как это смешанный оксид:



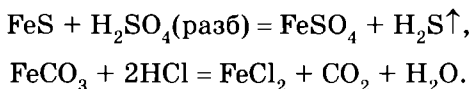
Реакции с кислотами-окислителями приводят к образованию солей железа(III):



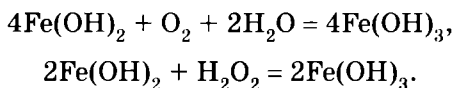
Гидроксид железа(II) является основанием средней силы, реакция среды водных растворов солей железа(II) с анионами сильных кислот слабокислая из-за гидролиза по катиону. Так же, как и в случае с марганцем(II), при добавлении к растворам солей железа(II) растворов сульфидов или карбонатов щелочных металлов или аммония происходит образование осадков плохо растворимых средних солей:



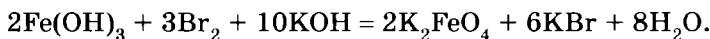
Для осаждения сульфида железа можно использовать растворы солей щелочных металлов и аммония, но не подходит раствор сероводородной кислоты. Этим также объясняется лёгкость растворения этих плохо растворимых соединений в растворах кислот-неокислителей:



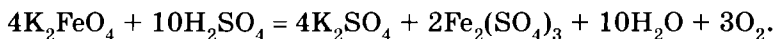
Железо(II), особенно в щелочных растворах, очень легко окисляется до более высокой степени окисления +3:

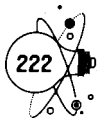


Окисление до более высокой степени окисления (+6) возможно более сильными окислителями — бромом, хлором, гипохлоритом натрия, и только в щелочной среде. При этом получается феррат(VI) щелочного или щелочноземельного металла:

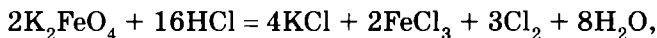


При подкислении феррат-ион, являясь сильным окислителем, окисляет воду до кислорода:

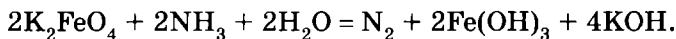




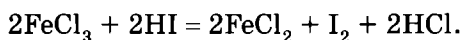
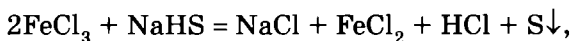
Если в растворе есть восстановители более сильные, чем кислород, то происходит их окисление. Так, хлорид-ион окисляется до хлора:



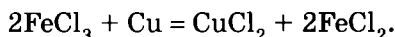
а аммиак — до азота:



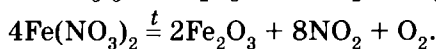
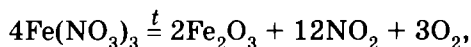
Окислительные свойства также характерны и для соединений трёхвалентного железа, которое окисляет сульфид-ион до серы, а также иодид-ион до молекулярного иода:



Следует отметить реакцию солей трёхвалентного железа с металлической медью. В результате получаются соли двухвалентных катионов:

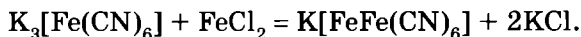


При разложении нитратов железа всегда образуется оксид железа(III):

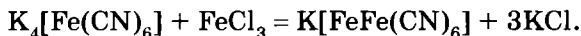


Качественные реакции

На соли железа +2: при добавлении к растворам красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ солей двухвалентного железа образуются синие растворы:



На соли железа +3: при добавлении к растворам жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ солей трёхвалентного железа образуются синие растворы:

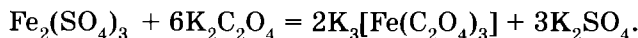


Ещё одной качественной реакцией на катионы железа +3 является роданид-анион, с которым образуется комплекс интенсивно кроваво-красного цвета:

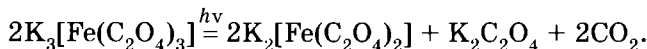


Все перечисленные соединения относятся к комплексным соединениям. Для железа возможно образование бесцветного устойчивого фторидного комплексного октаэдрического аниона $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Хлоридный комплекс также может быть получен, но у него уже другой состав

и строение — это тетраэдрический комплексный анион $[\text{FeCl}_4]^-$, характеризующийся более низкой устойчивостью. Также, как и для марганца, возможно образования оксалатных комплексов как для железа +2 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, так и для железа +3 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$:



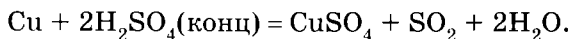
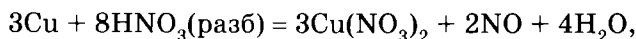
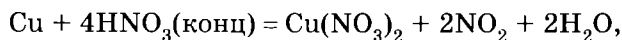
Триоксалатоферрат(III) калия, образующий при концентрировании раствора светло-зелёные кристаллы тригидрата $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, также, как и аналогичный комплекс марганца(III), неустойчив к воздействию света. При облучении протекает окислительно-восстановительная реакция:



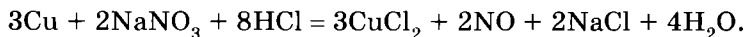
При нагревании железа в атмосфере CO при высоких температуре и давлении можно получить пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, представляющий из себя жидкость при обычных условиях, его молекулы имеют строение тригональной бипирамиды. Это соединение, как и карбонилы других металлов, интересно тем, что степень окисления у железа равна нулю. Карбонилы являются исходными реагентами для проведения синтеза многих соединений.

Медь Cu

Медь в соединениях проявляет степени окисления +1 и +2. Медь не растворяется в кислотах-неокислителях, но реагирует с кислотами-окислителями:

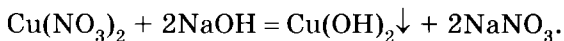


Также медь растворяется в растворе, содержащем нитрат любого металла и любую кислоту, так как создаются необходимые условия — кислая среда и присутствие нитрат-ионов, проявляющих окислительные свойства:



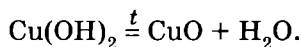
Водные растворы солей меди окрашены в голубой цвет из-за присутствия в них аквакомплексов меди(II).

При добавлении щелочей к растворам солей меди(II) образуется студенистый осадок сине-голубого цвета:

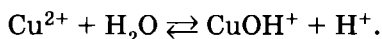




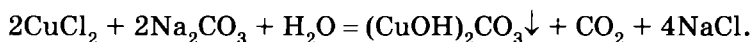
Если добавлять концентрированную щёлочь быстро и без перемешивания, то из-за экзотермичности реакции возможно разложение гидроксида меди до оксида меди(II) чёрного цвета:



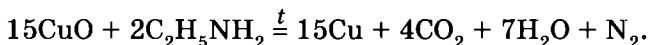
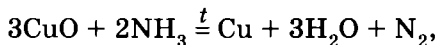
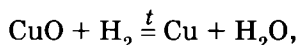
Гидроксид меди(II) является основанием средней силы, поэтому в растворах катионы меди(II) подвержены гидролизу:



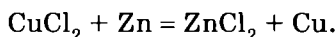
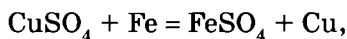
Из-за гидролиза нельзя получить средний карбонат меди(II). При реакции карбоната натрия с солями меди(II) образуется осадок основного карбоната меди, близкого по составу к природному минералу меди — малахиту:



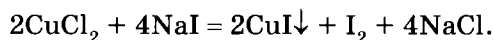
Соединения меди (чаще оксид) можно восстановить до металлической меди различными восстановителями: углём, угарным газом, водородом, аммиаком, аминами, металлами.



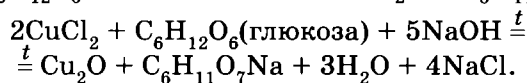
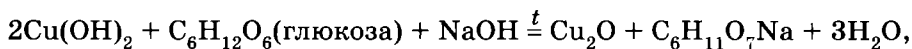
Восстановить медь можно и в растворе. Если в качестве восстановителей использовать более активные металлы, которые в ряду напряжений расположены левее меди, то из водных растворов можно получить металлическую медь:



Другой реакцией, демонстрирующей окислительные свойства соединений меди(II), является взаимодействие с иодид-ионом:

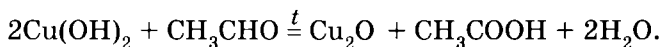


Если в качестве восстановителей в щелочном растворе использовать альдегиды, альдегидоспирты, гидразин, то получают соединения меди(I):

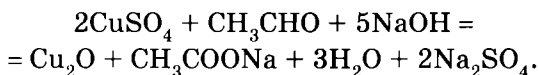


В качестве восстановителя могут быть использованы любые органические соединения с альдегидной группой. Промежуточным продуктом является гидроксид одновалентной меди жёлтого цвета, который достаточно быстро переходит в оксид одновалентной меди красно-коричневого цвета.

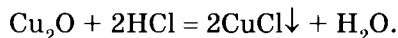
В органической химии часто записывают уравнение реакции следующим образом:



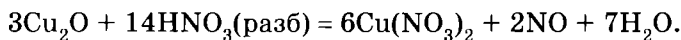
Надо понимать, что эта реакция идёт в щелочной среде и кислота не получается, а получается соль кислоты:



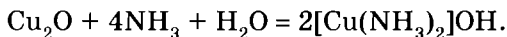
Оксид меди(I) реагирует с кислотами. С галогеноводородными — с образованием соответствующих солей, которые являются плохорастворимыми соединениями:



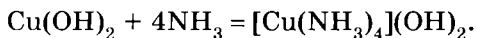
Если к оксиду меди(I) добавить кислоту-окислитель, то медь полностью окислится до степени окисления +2:



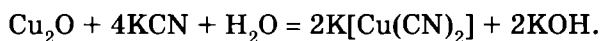
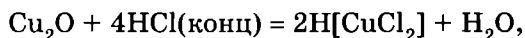
Для меди(I) и меди(II) известно большое число комплексных соединений. Аммиачный комплекс меди(I) используется в органической химии в качественной реакции на алкины с концевой тройной связью. Комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ бесцветный:



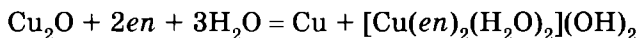
Образование аммиачных комплексов характерно как для одновалентной, так и двухвалентной меди. Аммиачный комплекс меди(II) имеет ярко-синюю окраску, что является качественной реакцией на катион меди(II) и аммиак:



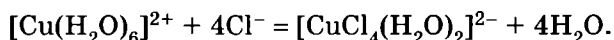
Соединения меди(I) устойчивы в виде комплексов или плохорастворимых соединений. Аквакатион меди(I) малоустойчив, поэтому при взаимодействии оксида меди(I) с разбавленной серной кислотой происходит диспропорционирование на соединения меди(II) и металлическую медь. Добавление некоторых лигандов может стабилизировать степень окисления (I), например при образовании хлоридных, цианидных комплексов:



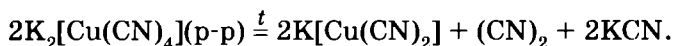
Добавление же полидентатных лигандов, например этилендиамина, приводит к диспропорционированию меди и образованию комплекса меди(II):



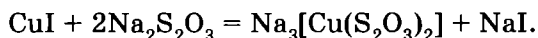
Благодаря полностью заполненному подуровню $3d^{10}$ комплексы меди(I) обычно бесцветны. Комплексы меди(II) часто окрашены в различные цвета: зелёный, голубой, сине-фиолетовый и даже оранжевый. Добавление к водному раствору солей меди(II) избытка хлорид-ионов приводит к изменению окраски с голубой на светло-зелёную, благодаря образованию новой комплексной частицы:



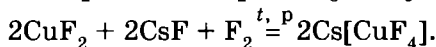
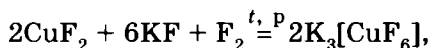
Добавление цианид-ионов к раствору солей меди(II) приводит к образованию цианидного комплекса, который при незначительном нагревании легко претерпевает окислительно-восстановительное внутримолекулярное взаимодействие и медь восстанавливается до с.о. +1:



Нельзя не упомянуть тиосульфатный комплекс, по составу и стехиометрии аналогичный комплексу серебра. Этот комплекс обладает достаточной устойчивостью, благодаря чему возможно растворение осадка иодида меди(I) в присутствии избытка лиганда:

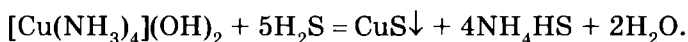
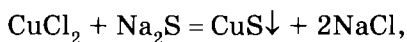
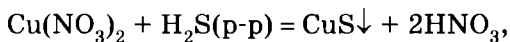


Образование комплексов позволяет стабилизировать и более высокие степени окисления меди. Например, при взаимодействии со фтором при повышенных температурах в присутствии крупных катионов возможно получение и стабилизация с.о. +3:

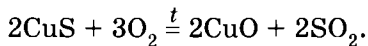


Получаемые фторидные комплексы различаются не только составом, но и строением. В первом случае в структуре присутствуют отдельные октаэдрические анионы, а во втором — отдельные анионы квадратной геометрии. Стабилизация высоких степеней окисления возможна и в комплексах с другими лигандами.

Катионы меди(I) и (II) образуют устойчивые сульфиды Cu_2S и CuS чёрного цвета, которые также встречаются в природе. Эти соединения очень плохо растворимы в воде. Получить их можно взаимодействием растворимых в воде соединений соответствующих катионов меди с сероводородной кислотой или сульфидами. Устойчивость этих соединений настолько высока, что позволяет выделять осадки сульфидов при реакции с комплексными соединениями меди:



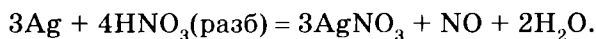
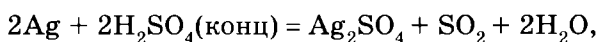
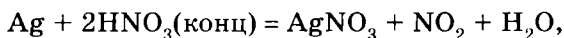
Чтобы перевести сульфиды меди в реакционноспособное состояние, их можно растворить в кислотах-окислителях или окислить при нагревании кислородом до оксида меди(II):



Широко известны сплавы меди: с оловом — это сплав, давший название целой исторической эпохе — бронза; с цинком — латунь; с никелем — мельхиор. Все эти сплавы обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью. Бронзы используют в машиностроении, авиации, судостроении и другой промышленности, а также для изготовления скульптур и памятников, изделий высокохудожественных форм. Латунь, как и бронза, жёлтого цвета, используется для изготовления высокохудожественных изделий и знаков отличия. Мельхиор — сплав серо-серебристого цвета, широко применяется для изготовления посуды, ювелирных и художественных изделий, медицинских инструментов.

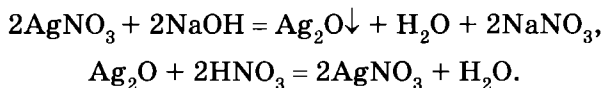
Серебро Ag

Для серебра характерна единственная степень окисления +1. Серебро не относится к активным металлам и растворяется только в кислотах-окислителях:

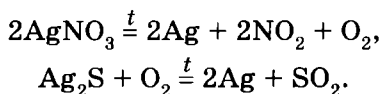




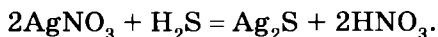
При добавлении щелочей к растворам солей серебра образуется гидроксид серебра, который неустойчив и сразу разлагается на оксид и воду. Гидролиз по катионам серебра не протекает, что свидетельствует о том, что гидроксид серебра — сильное основание:



Оксид серебра термически не очень устойчив (температура разложения 280 °С), поэтому при разложении нитрата и при обжиге сульфида серебра образуется металлическое серебро:



Сульфид серебра — вещество чёрного цвета, он осаждается растворами сульфидов или сероводородной кислоты из водных растворов солей из-за очень низкой растворимости:



Такая низкая растворимость приводит к тому, что сульфид серебра, подобно сульфидам меди(I) и (II), не растворяется в кислотах-неокислителях, а реагирует только с кислотами-окислителями:

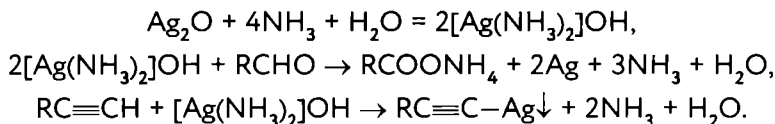


Для серебра характерно образование комплексных соединений. Например, оксид серебра растворяется в растворе аммиака за счёт образования комплекса.



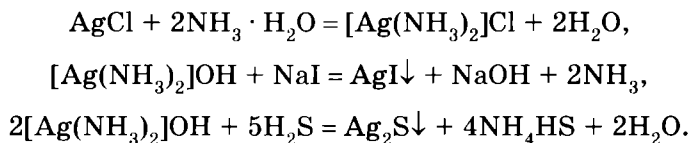
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Аммиачный раствор гидроксида диамминсеребра(I) называют реактивом Толленса, он используется в органической химии для качественных реакций на альдегидную группу (реакция «серебряного зеркала») и концевую тройную связь:

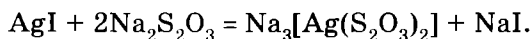


В растворе аммиака, кроме оксида, растворяются хлорид и бромид серебра, а иодид серебра из-за самой низкой растворимости среди всех галогенидов серебра, наоборот, может быть осаждён из раствора амми-

ачного комплекса добавлением иодид-ионов. Разрушить аммиачный комплекс можно также добавлением сульфид-ионов в раствор, так как образуется очень плохо растворимый осадок:

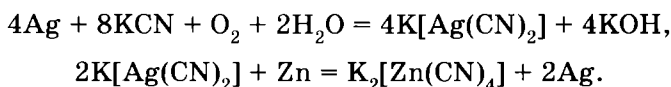


Для растворения иодида (как наименее растворимого из галогенидов), а также остальных плохорастворимых солей серебра можно использовать раствор тиосульфата натрия:



Комплексные соединения меди(I) и серебра(I) часто бывают похожи благодаря однотипности электронной конфигурации, но для серебра можно отметить большее разнообразие возможных типов координационного окружения. Например, при получении роданидных комплексов серебра при разных условиях и с различными катионами можно получить соединения, в которых КЧ серебра изменяется от 2 до 6: $\text{M}_{x-1}[\text{Ag}(\text{SCN})_x]$, где $x = 2, 3, 4, 6$, M — однозарядный катион.

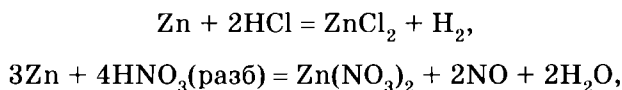
Как и для меди, для серебра оказываются устойчивыми цианидные комплексы, что используется в промышленности для очистки и выделения серебра:

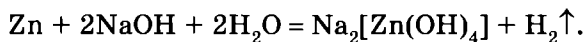
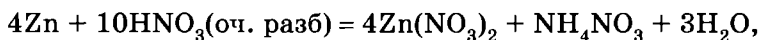


Качественные реакции. Серебро образует плохорастворимые галогениды — хлорид серебра представляет собой белый творожистый осадок, бромид серебра — светло-жёлтый осадок, иодид серебра — светло-жёлтый осадок, чуть более интенсивный по цвету, чем бромид. Из водных растворов также легко выпадает очень плохо растворимый сульфид серебра чёрного цвета.

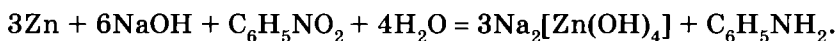
Цинк Zn

Цинк относится к достаточно активным металлам, в соединениях он проявляет единственную степень окисления +2. Он растворяется в кислотах-неокислителях и кислотах-окислителях, а также в растворах щелочей:

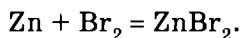
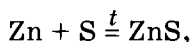




Образование водорода при растворении цинка, так же как и алюминия, в щелочных растворах используют для восстановления многих частиц, которые не проявляют окислительных свойств или являются слабыми окислителями в этих условиях. Водород в момент выделения является сильным восстановителем и восстанавливает азот из нитрат-аниона и нитрит-аниона до аммиака, из органических нитросоединений до соответствующих аминов, хлор из хлорат-аниона до хлорид-аниона:

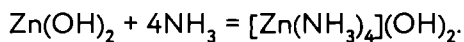


Являясь активным металлом, цинк реагирует с большинством неметаллов:

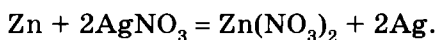
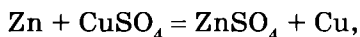


ВАЖНО ЗНАТЬ!

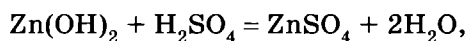
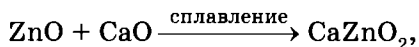
Получить гидроксид цинка из растворов солей осаждением аммиаком нельзя, полного осаждения не происходит, так как образуется растворимый аммиачный комплекс:



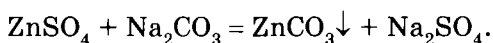
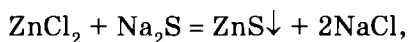
Цинк расположен значительно левее водорода в электрохимическом ряду напряжений металлов, поэтому восстанавливает металлы, стоящие в ряду напряжений правее, например медь и серебро из катионной формы до металла:



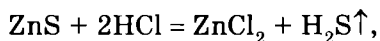
Оксид и гидроксид цинка являются амфотерными соединениями и реагируют как с кислотами и кислотными оксидами, так и с основаниями и основными гидроксидами:



При взаимодействии солей цинка с растворами сульфидов щелочных металлов или аммония, а также карбонатов образуются осадки средних солей:



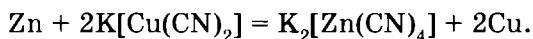
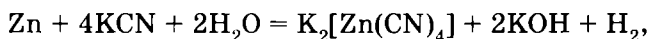
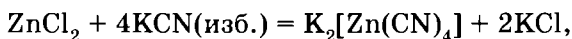
Осадить сульфид цинка из раствора соли действием сероводородной кислоты нельзя, так как в растворе не хватает необходимой концентрации сульфид-ионов для образования осадка. Поэтому всегда используют соли. С этим же связана лёгкость растворения сульфида цинка — он растворяется в растворах любых сильных кислот:



Карбонат цинка также растворяется в растворах любых сильных кислот.

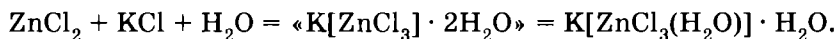
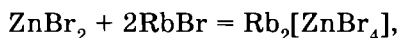
Цинк, кроме аммиачного и гидроксокомплекса, конечно, образует много других устойчивых комплексов с различным типом координационного окружения.

Цианидный комплекс можно легко получить по реакциям обмена или в результате протекания окислительно-восстановительных реакций:



Варьирование условий кристаллизации позволяет получить соединения одинакового качественного, но разного количественного состава. Например, кроме $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$ выделено соединение состава $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4] \cdot 2,25\text{H}_2\text{O}$, формулу которого правильнее записывать как $\text{K}_8[\text{Zn}(\text{CN})_4]_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В обоих соединениях цинк находится в тетраэдрическом окружении цианид-ионами.

Существуют и галогенидные комплексы цинка очень разнообразного состава и строения. Эти комплексы удобно получать по обменным реакциям:



В соединении $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]$ анион представляет из себя разветвлённые цепи, построенные из сшитых через общие вершины тетраэдров

ZnCl_4 , в которых три из четырёх атомов хлора являются мостиковыми. В соединении $\text{K}[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ одна из молекул воды координирована катионом цинка и входит во внутреннюю сферу комплексного аниона. Получено соединение и состава $\text{K}[\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})]$, отличающееся от вышеописанного только отсутствием несвязанной в комплексную частицу молекулы воды. Известны хлоридные комплексы близкого состава $\text{Cs}_2[\text{ZnCl}_4]$ и Cs_3ZnCl_5 , последний является хлоридом тетрахлороцинкатом(II) цезия $\text{Cs}_3[\text{ZnCl}_4]\text{Cl}$.

Комплексы различаются своей устойчивостью в кислой, щелочной среде, по отношению к разным растворителям, термической устойчивостью, в некоторых случаях по отношению к свету, действию тех или иных окислителей и восстановителей. Образование комплексов может сильно изменить окислительно-восстановительную способность по сравнению с соответствующим аквакомплексом, что используется для качественного и количественного анализа, а также в неорганическом и органическом синтезе. Состав образующихся комплексов очень сильно зависит от соотношения реагентов, используемых растворителей, присутствующих в системе дополнительных молекул и ионов, температуры, наличия частиц, меняющих механизм реакции обмена лигандами. Комплексы металлов интересны для применения в качестве катализаторов окислительно-восстановительных процессов, в электрохимии, часто проявляют интересные магнитные свойства, используются в аналитической химии, интересны в качестве сенсоров.

Глава 11. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ

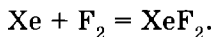
К благородным (или инертным) газам относят элементы главной подгруппы VIII группы, они завершают периоды периодической системы элементов. Своим названием эти элементы обязаны своей химической неактивности, т.е. низкой способности к образованию химических соединений. Конфигурация внешнего электронного слоя атома гелия $\text{He } 1s^2$, а другие благородные газы (неон Ne , аргон Ar , криптон Kr , ксенон Xe и радиоактивный радон Rn) обладают конфигурацией внешнего электронного уровня ns^2np^6 . Имея полностью завершённый внешний электронный уровень, атомы благородных газов не стремятся вступать в соединения, они существуют как одноатомные газы, и для них наиболее характерна степень окисления 0. Эти газы не имеют ни цвета, ни запаха, все они входят в состав воздуха. По распространённости в природе благородные газы относятся к редким элементам, наиболее распространённым является аргон.

Для получения благородных газов в основном используют перегонку сжиженного воздуха. Поскольку гелий в заметных количествах содержится в газах, выделяемых некоторыми минеральными водными источниками, эти газы используют для его получения. Радон можно извлекать из урановых руд.

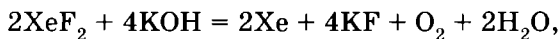
Соединения благородных газов. При повышенном давлении и охлаждении из водных растворов благородных газов (за исключением гелия) можно получить твёрдые кристаллогидраты (клатраты) постоянного состава, например $\text{Kr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В подобных соединениях, называемых соединениями включения, атомы инертных газов заключены в пустотах ажурной кристаллической структуры льда, и химические связи между инертными газами и их окружением отсутствуют.

Криптон, ксенон и радон способны взаимодействовать с фтором. Для криптона известен только дифторид KrF_2 , ксенон может образовывать как дифторид XeF_2 , так и тетрафторид XeF_4 и гексафторид XeF_6 . Радиоактивный радон при реакции с фтором образует смесь фторидов сложного состава.

Фториды ксенона — твёрдые бесцветные кристаллические вещества. Дифторид ксенона можно получить взаимодействием простых веществ в тлеющем разряде:

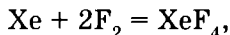


Дифторид ксенона гидролизуется в щелочной среде:

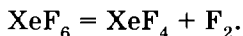


он может использоваться в органическом синтезе как мягкий окислитель для селективного фторирования.

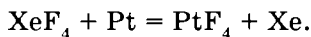
XeF_4 — наиболее устойчивый из фторидов ксенона, его можно получить из простых веществ под действием нагревания или электрического разряда:



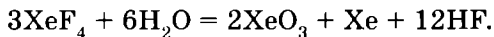
или разложением гексафторида XeF_6 :

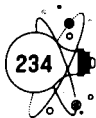


Тетрафторид — более сильный окислитель, чем XeF_2 , он фторирует неактивные металлы, аммиак, спирты:

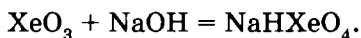


В тёплой воде тетрафторид ксенона диспропорционирует, давая оксид ксенона(VI):

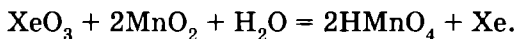




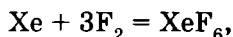
Оксид ксенона(VI) — белое взрывчатое твёрдое вещество, кислотный оксид, при взаимодействии со щёлочью он даёт соль ксеноновой кислоты:



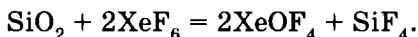
Ксеноновая кислота в свободном состоянии не существует, известны только её соли, ксенаты. Оксид ксенона — сильный окислитель:



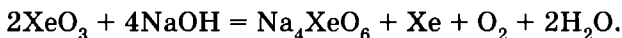
Гексафторид ксенона может быть получен из простых веществ при нагревании под повышенным давлением:



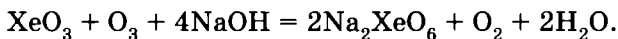
он — очень сильный фторирующий агент:



Оксид ксенона(VI) способен диспропорционировать при взаимодействии с горячей щёлочью:



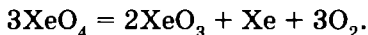
Продуктами реакции являются ксенон и соль перксеноновой кислоты, в составе которой присутствует ксенон(VIII). Перксенаты можно получить и действием озона на щелочной раствор XeO_3 :



Если обработать перксенат бария 100%-й серной кислотой при охлаждении, то можно получить бесцветный неустойчивый газ — оксид ксенона(VIII) XeO_4 :



Оксид XeO_4 разлагается при температуре выше 0°C :



Кислородные соединения ксенона(VIII) являются сильнейшими окислителями.

Применение благородных газов. В лабораторной практике аргон широко применяется для создания инертной атмосферы для предотвращения окисления участников реакций при контакте с воздухом. В технике аргонная атмосфера используется при электросварке металлов. Жидкий гелий используют для получения сверхнизких температур, приближающихся к абсолютному нулю (менее 4 K). В химическом синтезе фториды ксенона используют в качестве фторирующих и окисляющих агентов.

Гелий применяется как компонент дыхательных смесей для водолазов, работающих на больших глубинах, поскольку он хуже, чем азот, растворяется в крови. Гелий-кислородные смеси позволяют избежать опасной кессонной болезни водолазов. Гелий, как очень лёгкий газ, используют для наполнения зондов и аэростатов, ведь в отличие от водорода гелий негорюч и поэтому безопасен.

Газосветные трубки, наполненные инертными газами, используют для создания светящихся рекламных объявлений и вывесок, поскольку в электрическом разряде они дают разноцветное свечение: неон — оранжевое, аргон — голубое, ксенон — фиолетовое. Ксенон широко применяется при изготовлении ламп высокого давления, дающих очень яркий свет.

Гелий и аргон находят применение в пищевой промышленности в качестве упаковочных газов, они помогают сохранять свежесть и вкус продуктов питания.

Благородные газы находят применение и в медицине. Смесь криптона и фтора используется для производства эксимерных лазеров, применяемых в глазной хирургии (лазерная коррекция зрения). Радиоактивный радон используют в бальнеологии для лечения некоторых заболеваний (радоновые ванны, радоновые грязи). Ксенон применяется в хирургии как ингаляционный наркоз.

В геологии измерения содержания радона в воздухе и природных водах помогают в поиске месторождений ториевых и урановых руд.

Часть III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Химию соединений углерода выделяют в особый раздел науки — органическую химию. Это связано с тем, что по числу соединений углерод значительно превосходит все другие элементы. Причина разнообразия органических соединений заключается в электронном строении атома углерода, в его способности образовывать устойчивые цепочки самой различной длины, в которых атомы углерода соединены друг с другом одинарными, двойными или тройными связями. Цепочки, состоящие из углеродных атомов, могут иметь разветвления. Органические соединения, в которых атомы углерода образуют цепочки, называют ациклическими. Если хотя бы некоторые атомы углерода, входящие в состав органической молекулы, замкнуты в цикл, такие вещества называют карбоциклическими. В состав цикла могут входить и другие атомы, отличные от углерода, например кислород, сера или азот. В этом случае говорят о гетероциклическом органическом соединении. Последовательность атомов углерода, соединённых химическими связями, называют углеродным скелетом молекулы. Атомы углерода могут быть связаны с различным числом атомов углерода. В зависимости от числа

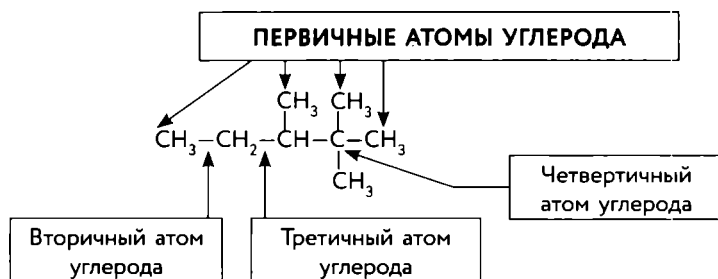


Схема 12.1. Первичные атомы углерода

соседних атомов углерода данный атом С называют первичным (один соседний атом С), вторичным (два атома углерода), третичным (три атома углерода) и четвертичным (четыре атома углерода). Первичные атомы углерода располагаются на концах молекулы.

Однако они могут иметь различную гибридизацию — sp^3 , sp^2 и sp (табл. 12.1), которая определяет геометрию данного фрагмента молекулы. В образовании кратных связей (двойных и тройных) наряду с σ -участвуют и π -связи. При наличии в молекуле последних свободное вращение вокруг связи затруднено.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Атомы углерода, входящие в состав органических веществ, всегда имеют валентность, равную IV.

Таблица 12.1

Типы гибридизации атомов углерода в органических веществах

Тип	Идеальный валентный угол	Кратные связи	Число π -связей	Примеры молекул	Электронное строение
sp^3	$109^{\circ}28'$	нет	0	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	
sp^2	120°	1 двойная	1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	
sp	180°	2 двойные или 1 тройная	2	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ $\text{CH}\equiv\text{CH}$	



Органические вещества, состоящие только из атомов углерода и водорода, называют углеводородами.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Именно функциональная группа обуславливает принадлежность вещества к тому или иному классу органических соединений и его реакционную способность.

Большинство других органических веществ можно рассматривать как их функциональные производные, т.е. продукт замещения в молекуле углеводорода одного или нескольких атомов водорода на функциональную группу (табл. 12.2).

Таблица 12.2

Важнейшие функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений

Обозначение	Обозначение в названии	Название	Классы соединений
—F, —Cl, —Br, —I	Фтор- Хлор- Бром- Иод-	Галоген	Галогенопроизводные
—OH	-ол, гидрокси-*	Гидроксильная группа, гидроксил	Спирты, фенолы
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \end{array}$	-аль (альдегид) -он (кетон)	Карбонильная группа, карбонил	Альдегиды, кетоны
—COOH	-карбоновая кислота	Карбоксильная группа, карбоксил	Карбоновые кислоты
—NO ₂	нитро-	Нитрогруппа	Нитросоединения
—NH ₂	амино-*	Аминогруппа	Амины

* название в приставке (при наличии старшей группы), для галогенпроизводных и нитросоединений — всегда в приставке



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка связи атомов в молекуле, т.е. от структуры молекул. Эта теория впервые объяснила существование изомеров.

Согласно структурной теории органических соединений, огромный вклад в которую внёс А. М. Бутлеров, атомы в молекулах соединены между собой в определённой последовательности согласно их валентности.

Изомеры — вещества, имеющие одинаковый состав молекулы, но разное строение и, как следствие, разные свойства.

Все изомеры можно разделить на два класса — *структурные* и *пространственные* (схема 12.2).

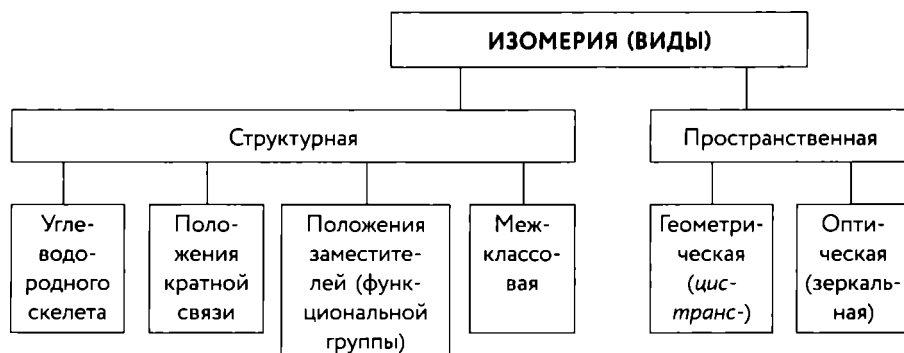
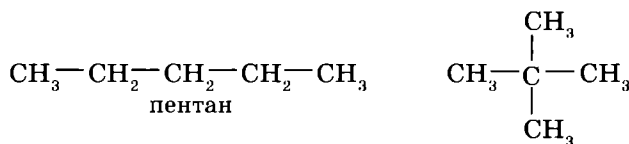


Схема 12.2. Виды изомерии

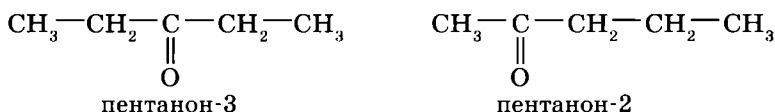
Структурные изомеры имеют разный порядок соединения атомов в молекуле. Они могут отличаться

1) строением углеродных скелетов:



2,2-диметилпропан

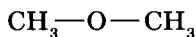
2) положением заместителя или кратной связи в молекуле:



3) функциональной группой, т.е. относиться к различным классам органических соединений (*межклассовые изомеры*):



этанол

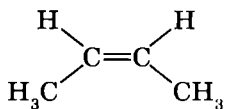
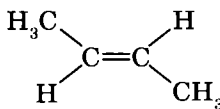


диметиловый эфир

Структурные изомеры различаются между собой по физическим свойствам (температуры плавления и кипения). Межклассовые изомеры сильно различаются по химическим свойствам.

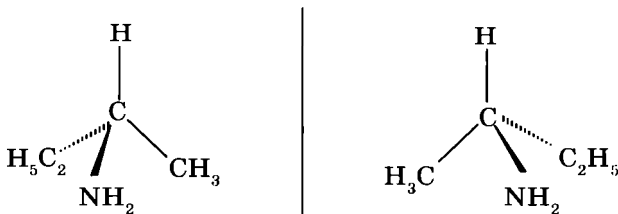
Пространственные изомеры (*стереоизомеры*) характеризуются различным взаимным расположением атомов в пространстве при одинаковом порядке их соединения.

1. *Цис-транс-изомеры* существуют у соединений, молекулы которых содержат двойную связь или жёстко зафиксированный цикл (циклоалканы). В *цис*-изомерах одинаковые заместители у различных атомов углерода находятся по одну сторону от некоторой плоскости, в *транс*-изомерах — по разную:

*цис*-бутен-2*транс*-бутен-2

В данном примере CH_3 -группы расположены по разные стороны от плоскости, проходящей по линии двойной связи перпендикулярно плоскости молекулы. *Цис-транс-изомеры* различаются по физическим, а в некоторых случаях и по химическим свойствам.

2. *Оптическая изомерия (хиральность)* характерна для молекул, зеркальные отображения которых не совместимы друг с другом при любых поворотах в пространстве, как правая и левая руки. Таким свойством обладают молекулы, имеющие *асимметрический центр* — атом углерода, связанный с четырьмя разными заместителями.



оптические изомеры 2-аминобутана

Многие физические и химические свойства оптических изомеров одинаковы. Однако их химическая активность может различаться в реакциях с другими соединениями, также обладающими оптической активностью. Это явление носит название *стереоспецифичности*.

Сходные по строению органические соединения объединяют в гомологические ряды.

Гомологами называют вещества сходного строения, состав которых отличается на одну или несколько групп CH_2 .

Гомологи имеют не только сходное строение, но и близкие химические свойства. Благодаря гомологии становится возможным не описывать химические свойства каждого органического вещества, а говорить о химических свойствах веществ определённого гомологического ряда.

Классы органических соединений объединяют в себя бесконечное число гомологических рядов, характеризующихся общей формулой. Так, класс алканов имеет формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, он объединяет в себе гомологические ряды метана, 2-метилбутана, 2,2-диметилпропана и т.д. (схема 12.3).

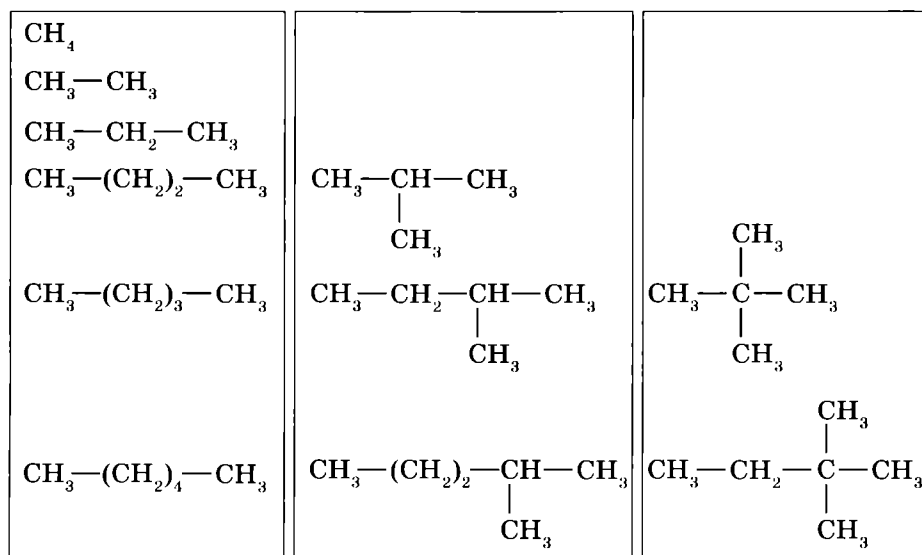


Схема 12.3. Гомологические ряды алканов

Свойства вещества определяются взаимным влиянием атомов в молекуле, как связанных между собой химическими связями, так и непосредственно не связанных. Взаимное влияние атомов имеет электронную природу. В его основе лежит распределение электронной плотности в молекуле.

Названия органических соединений составляют в соответствии с правилами номенклатуры. В настоящее время общепринятыми являются правила номенклатуры, разработанные ИЮПАК (Международ-

ным союзом чистой и прикладной химии), их ещё называют *женевской номенклатурой*. Система номенклатуры опирается на понятия «углеродный скелет молекулы» и «функциональная группа». Все органические соединения рассматриваются как производные углеводов, в молекулах которых часть водородных атомов заменена на функциональные группы или углеводородные радикалы. Для составления названия:

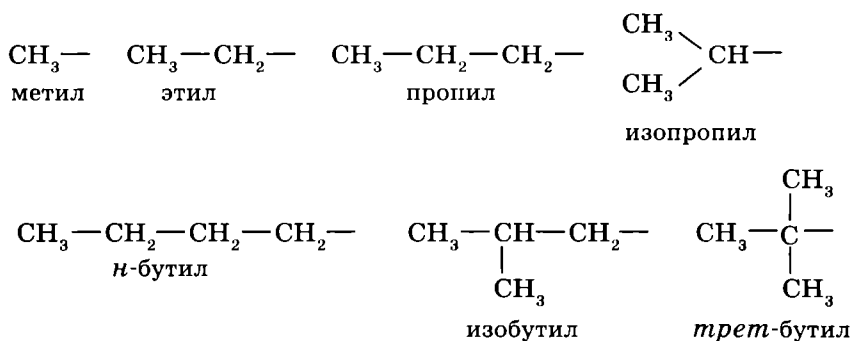
1. В молекуле выбирают *главную углеродную цепь*. Название углеводорода, соответствующего главной цепи, и будет корнем составленного названия.

2. Атомы углерода в главной цепи нумеруются таким образом, чтобы атом, к которому присоединён заместитель (углеводородный радикал или функциональная группа), получил возможно меньший номер.

3. Перед корнем указываются положение заместителя цифрой и название заместителя. Если в молекуле несколько одинаковых заместителей, то используют приставки *ди-*, *три-* и т.д. Если же в молекуле имеются разные заместители, их названия перечисляют в алфавитном порядке.

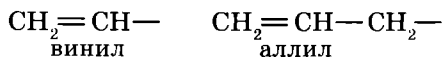
4. Органическое вещество относят к тому или иному классу в зависимости от того, какая функциональная группа в его молекуле является старшей. Старшинство функциональных групп уменьшается в следующем ряду: $\text{COOH} > \text{C=O} > \text{OH}$. К корню названия прибавляется окончание, после которого цифрой указывается положение старшей группы в молекуле. Все остальные функциональные группы рассматриваются как заместители, и их названия выносятся в приставку.

Заместители, входящие в состав органической молекулы, иногда называют радикалами, их обозначают в формуле буквой *R*. Названия *предельных радикалов* производятся от названий соответствующих алканов с заменой окончания *-ан* на *-ил*:

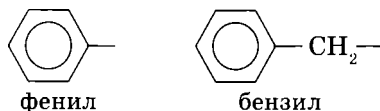


Для разветвлённых радикалов существуют правила построения названий с использованием приставок *изо-*, *нео-*, *втор-*, *трет-* (см. тему «Алканы»).

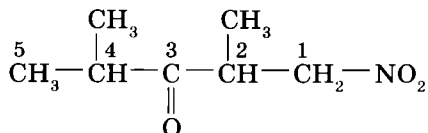
Для двух простейших *непредельных радикалов* используют тривиальные названия:



Ароматические радикалы также имеют тривиальные наименования:



Рассмотрим вещество:

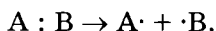


В данном примере корнем названия будет «пентан», заместителями в молекуле являются две метильные группы в положениях 2 и 4 и нитро-группа в положении 1 (нумерация произведена так, чтобы положения заместителей обозначались возможно меньшими номерами). Старшей функциональной группой является карбонильная группа, расположенная у третьего атома углерода, следовательно, соединение относится к классу кетонов (окончание *-он*). Полное название соединения будет таким:

2,4-диметил-1-нитропентанон-3.

Многие соединения имеют тривиальные названия. Например, этановую кислоту принято называть уксусной, а метаналь — формальдегидом. Такие названия надо запоминать.

Свободными радикалами называют электронейтральные частицы, содержащие неспаренные электроны. Они образуются в результате *гомолитического* разрыва ковалентной связи. При этом пара электронов, образующая связь, делится таким образом, что каждая из частиц получает по одному электрону:



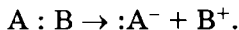
Реакции с участием свободных радикалов протекают на свету, в газовой фазе, под действием инициаторов — веществ, которые легко образуют свободные радикалы. В качестве инициаторов радикальных реакций часто используют органические пероксиды — производные пероксида водорода.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

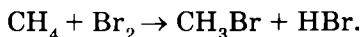
Ионные реакции протекают в полярных растворителях, которые стабилизируют ионы за счёт ион-дипольного взаимодействия. Часто эти процессы являются каталитическими.

Полярные ковалентные связи часто подвергаются *гетеролитическому* разрыву, когда оба электрона связи остаются с одной из образующихся частиц. Так молекула распадается на два иона — анион и катион:

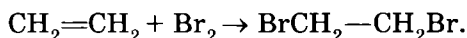


В органической химии принято разделять реакции на три простейших типа.

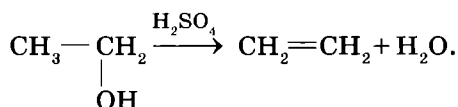
1. Реакции замещения:



2. Реакции присоединения:



3. Реакции отщепления:



Обратите внимание, что в число реакций замещения попадают реакции между простым и сложным и даже двумя сложными веществами, в результате которых образуются два сложных вещества.

Многие окислительно-восстановительные реакции в органической химии удобно анализировать с позиций потери и приобретения молекулой органического вещества атомов водорода и кислорода. Вещество окисляется, если оно теряет атомы H и (или) приобретает атомы O (схема 12.4).



Схема 12.4. Примеры процессов окисления и восстановления в органической химии

Чтобы расставить степени окисления в молекуле органического вещества, удобно поступать следующим образом. Молекулу разбиваем на блоки, на каждый из которых приходится по одному атому углерода. Суммарный заряд каждого блока принимаем равным нулю, как у отдельной молекулы. Зная степени окисления других элементов (O -2 , H $+1$, Cl -1 и т.д.) и исходя из уравнения электронейтральности, находим степень окисления каждого из атомов углерода (рис. 12.1).

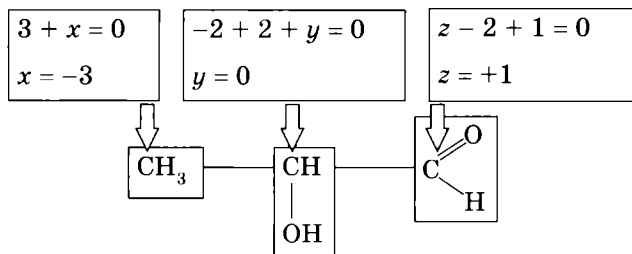


Рис. 12.1. Расчёт степеней окисления атомов углерода

Глава 13. УГЛЕВОДОРОДЫ

Алканы

Алканы — это предельные, или насыщенные, углеводороды. Они не содержат кратных связей, имеют общую формулу $C_n H_{2n+2}$. Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и связаны между собой σ -связями, вдоль которых возможно свободное вращение.

Номенклатура. Первые четыре представителя семейства алканов имеют тривиальные названия, а начиная с пятого члена гомологического ряда называются по определённой схеме: корень образован из греческого числительного, указывающего число углеродных атомов (*пент*-, *гекс*-, *гепт*- и т.д.), и окончания *-ан*, указывающего, что соединение относится к классу предельных углеводородов.

Таблица 13.1

Названия алканов и соответствующих им радикалов

Названия алканов	
Формула	Название
CH ₄	Метан
C ₂ H ₆	Этан

Названия алкильных радикалов	
Формула	Название
—CH ₃	Метил
—C ₂ H ₅	Этил

Названия алканов	
Формула	Название
C_3H_8	Пропан
C_4H_{10}	Бутан
C_5H_{12}	Пентан
C_6H_{14}	Гексан
C_7H_{16}	Гептан
C_8H_{18}	Октан
C_9H_{20}	Нонан
$C_{10}H_{22}$	Декан

Названия алкильных радикалов	
Формула	Название
$-C_3H_7$	Пропил
$-C_4H_9$	Бутил
$-C_5H_{11}$	Пентил
$-C_6H_{13}$	Гексил
$-C_7H_{15}$	Гептил
$-C_8H_{17}$	Октил
$-C_9H_{19}$	Нонил
$-C_{10}H_{21}$	Децил

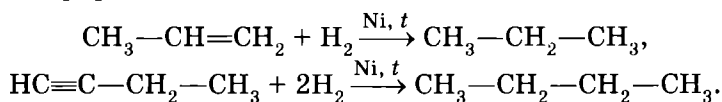
Физические свойства. Температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы алканов. При комнатной температуре первые четыре члена гомологического ряда — бесцветные газы, C_5 — C_{17} — бесцветные жидкости, начиная с C_{18} — твёрдые, белые, воскоподобные вещества. При одинаковом числе атомов углерода в молекуле алканы с разветвлённым углеродным скелетом имеют более низкие температуры кипения, чем алканы нормального строения. Алканы практически нерастворимы в воде и других полярных растворителях, зато хорошо растворяются в неполярных растворителях, например в бензоле и четырёххлористом углероде. Жидкие алканы легко смешиваются друг с другом. Газообразные алканы растворимы в жидких.

Природные источники. Основными природными источниками алканов являются нефть и природный газ. Состав *природного газа* зависит от месторождения, обычно в его составе от 75 до 95% — метан, этана и пропана значительно меньше. *Нефть* содержит алканы нормального и разветвлённого строения от C_5H_{12} до $C_{30}H_{62}$. В составе нефти также находятся растворённые газы метан и этан. Метан (болотный газ) выделяется из болот, где он образуется в анаэробных условиях.

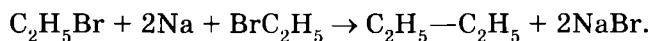
Способы получения

1. Алканы в больших количествах получают из природного газа и нефти. В промышленности с различными целями используются в основном смеси алканов, поэтому нет необходимости выделять определённые углеводороды в чистом виде.

2. Алканы получают присоединением водорода к непредельным углеводородам на металлических катализаторах (Ni, Pd) при нагревании (*реакция гидрирования*):

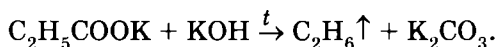


3. Нагревание моногалогенопроизводных алканов с металлическим натрием позволяет получить алканы с удвоенным числом атомов углерода в молекуле (*реакция Вюрца*):

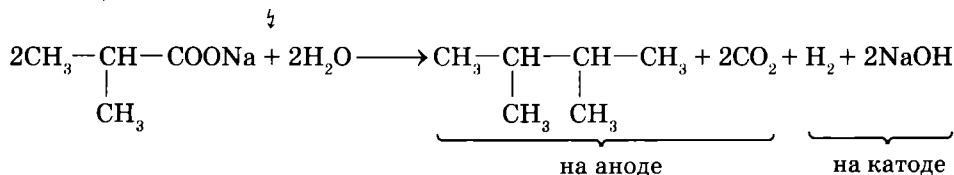


При одновременном введении в реакцию с натрием двух разных галогеналканов образуется смесь трёх алканов.

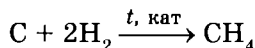
4. Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами (*реакция декарбоксилирования, декарбоксилирование по Дюма*). Полученный алкан имеет на один атом углерода меньше, чем анион соли:



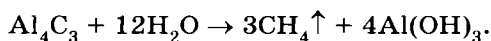
5. Алканы симметричного строения могут быть получены в результате электролиза растворов солей карбоновых кислот (*реакция Кольбе*):



Помимо этих способов, метан может быть получен из простых веществ:



или гидролизом карбида алюминия:



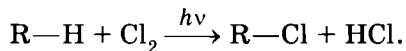
ВАЖНО ЗНАТЬ!

В разветвлённых алканах в первую очередь замещаются атомы водорода у третичных атомов углерода, затем — у вторичных и лишь затем — у первичных.

Химические свойства. Будучи насыщенными соединениями, алканы не способны к реакциям присоединения. В реакции замещения они вступают лишь при определённых условиях (освещение или нагре-

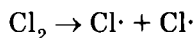
вание). Реакции замещения, расщепления (крекинг) и изомеризация алканов протекают по радикальному механизму.

1. Радикальное **галогенирование** хлором или бромом под действием УФ-излучения или высокой температуры:

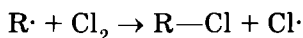
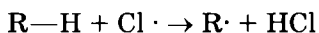


Реакция протекает по *цепному механизму*, включающему несколько стадий.

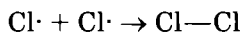
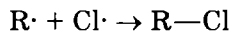
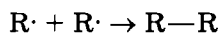
а) Инициирование цепи (возникновение свободных радикалов за счёт гомолитического распада молекулы галогена под действием излучения или температуры):



б) Развитие цепи (в каждой реакции образуется свободный радикал):

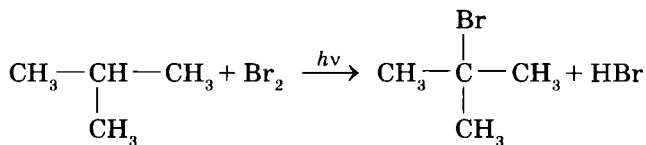


в) Обрыв цепи (рекомбинация, или гибель свободных радикалов):



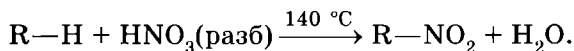
Если галоген взят в избытке, то реакция не заканчивается образованием моногалогенпроизводного, а происходит последовательное замещение атомов водорода в алкане на атомы галогена. Так, при радикальном хлорировании метана избытком хлора продуктами реакции будут CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 .

Хлор — более активный реагент, чем бром. Поэтому бромирование протекает более селективно, т.е. позволяет получить один (преобладающий) продукт, а не смесь. Так, бромирование 2-метилпропана приводит преимущественно к 2-бром-2-метилпропану:



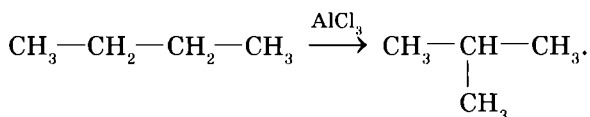
При хлорировании образуется смесь двух галогенпроизводных. С иодом аналогичная реакция не происходит, а фторирование алканов протекает очень бурно и приводит, как правило, к расщеплению углеводородного скелета.

2. **Радикальное нитрование (реакция Коновалова).** Эта реакция происходит при нагревании алканов с разбавленной азотной кислотой под давлением:

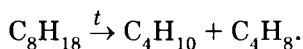


Нитроалканы применяются в качестве растворителей.

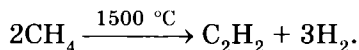
3. **Реакция изомеризации.** Алканы нормального строения при нагревании в присутствии катализатора превращаются в более устойчивые алканы с разветвлённой цепью:



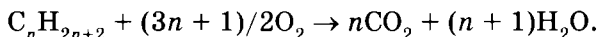
4. **Крекинг** — процессы высокотемпературной обработки алканов, приводящие к гомолитическому разрыву связей. Протекает при нагревании и в присутствии катализаторов. При этом образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом углеродных атомов, например:



В промышленности реакция крекинга высококипящих алканов (мазутная фракция нефти) проводится для получения дополнительного количества бензина и другого горючего. Крекинг метана с последующим резким охлаждением смеси используют для промышленного синтеза ацетилена:

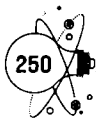


5. **Окисление.** При комнатной температуре алканы не взаимодействуют с кислородом и другими окислителями. При нагревании в избытке кислорода они сгорают, превращаясь в углекислый газ и воду:

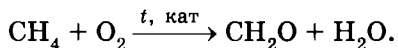


При сгорании алканов выделяется большое количество теплоты, на этом основано их применение в качестве топлива для получения тепла и энергии. Низшие алканы горят почти бесцветным пламенем, а с ростом числа атомов углерода пламя алканов становится всё более окрашенным и коптящим. Копоть (сажа) — это несгоревший аморфный углерод. Полученная при неполном сгорании алканов так называемая *газовая сажа* используется как чёрный пигмент для типографской краски, а также как наполнитель резины при изготовлении автомобильных шин. В условиях недостатка кислорода происходит *неполное сгорание*, при котором часть углерода выделяется в свободном виде (угольная сажа).

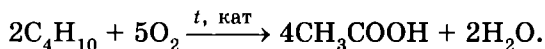
При *каталитическом окислении* алканов кислородом воздуха могут быть получены спирты, альдегиды и кислоты. Например, в про-



мышленности используется каталитическое окисление метана до формальдегида:



Советские учёные в 1950-е годы разработали способ каталитического окисления *n*-бутана до уксусной кислоты:



Химические свойства простейшего алкана — метана — представлены в виде схемы в приложении 10.

Циклоалканы

Циклоалканы — циклические углеводороды без кратных связей. При наличии в молекуле одного цикла общая формула гомологического ряда C_nH_{2n} , первый его представитель — циклопропан C_3H_6 . В отличие от других циклоалканов, циклопропан имеет плоский цикл, так как он состоит из трёх атомов углерода. По величине угла (60°) он заметно отличается от тетраэдрического, характерного для алканов и большинства циклоалканов. Это приводит к возникновению в молекуле циклопропана особого электронного строения, проявляющегося в возрастании электронной плотности внутри цикла. Это обуславливает его высокую реакционную способность в отличие от других циклоалканов.



Номенклатура. За основу названия циклоалкана берётся циклический фрагмент молекулы, который называется так же, как и алкан с таким же количеством атомов углерода, и к нему добавляется приставка *цикло-*. Если в молекуле есть заместители, присоединённые к циклу, то атомы углерода в цикле нумеруются следующим образом. Тот атом, к которому присоединён старший заместитель, получает номер один, все остальные атомы цикла нумеруются по часовой стрелке или против так, чтобы другие заместители получили наименьшие номера.

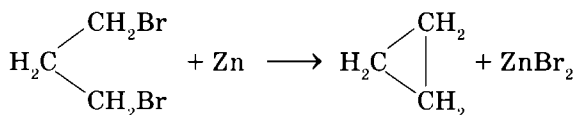
Физические свойства. При комнатной температуре малые циклы C_3 — C_4 — газы, C_5 — C_{16} — легколетучие жидкости, а начиная с C_{17} — маслоподобные вещества. Температуры кипения циклоалканов выше,

чем у алканов с таким же количеством атомов углерода. Подобно алканам, все они нерастворимы в воде, но растворимы в жидких алканах и друг в друге. В природе циклоалканы (циклопентан, циклогексан и др.) наряду с алканами встречаются в нефтях.

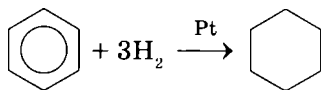
Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла. Малые циклы ($C_3 - C_4$) по своим химическим свойствам напоминают непредельные соединения, они склонны к реакциям присоединения с раскрытием цикла, гидрируются при низких температурах, превращаясь в алканы. Средние ($C_5 - C_7$) и большие (C_8 и выше) циклы вступают в радикальные реакции замещения подобно алканам. Если циклопентан ещё подвергается реакции гидрирования с раскрытием цикла при $300^\circ C$, то все последующие гомологи не склонны к потере циклической структуры. Особенно устойчив к гидрированию циклогексан.

Получение

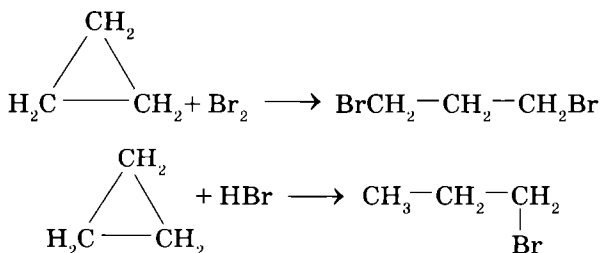
1. Дегалогенирование дигалогенпроизводных алканов цинком или магнием (реакция с натрием протекает слишком энергично, вследствие чего её не используют):



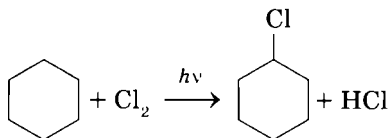
2. Циклогексан получают каталитическим гидрированием бензола:



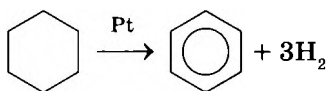
Химические свойства. Для малых циклов характерны реакции присоединения водорода, хлора, брома и галогеноводородов. Все они протекают с раскрытием цикла:



Для большинства циклоалканов C_nH_{2n} ($n > 4$), подобно алканам, характерны реакции замещения, протекающие по радикальному механизму:



Дегидрирование циклогексана с образованием бензола протекает в тех же условиях, что гидрирование бензола, но при более высокой температуре:



Алкены

Алкены — непредельные алифатические углеводороды с одной двойной связью C_nH_{2n} . Первый член ряда — этилен C_2H_4 , поэтому алкены называют этиленовыми углеводородами. В молекулах алкенов атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три σ -связи, образованные гибридными орбиталями, располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а негибридизованные орбитали $2p$ -электронов направлены перпендикулярно плоскости и образуют вне её π -связь. Таким образом, двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связи. Она представляет собой область повышенной электронной плотности, реакционный центр молекулы (рис. 13.1).

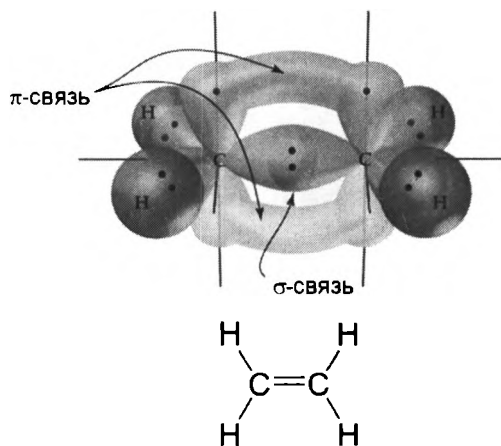


Рис. 13.1. Образование химических связей в молекуле этилена

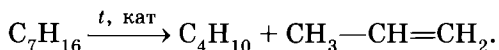
Название алкена образуют из названия соответствующего алкана, в котором суффикс *-ан* заменяют на *-ен*. Для первых двух членов гомологического ряда часто используют традиционные названия «этилен» и «пропилен» вместо «этен» и «пропен».

Физические свойства. Алкены имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем соответствующие им алканы. Температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы.

При комнатной температуре этилен, пропен и все изомеры бутена находятся в газообразном состоянии, $C_5 - C_{15}$ — жидкости, а начиная с C_{16} — твёрдые кристаллические вещества. Алкены нерастворимы в воде, хорошо растворимы в органических растворителях.

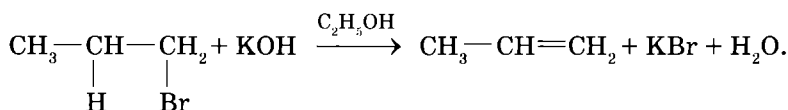
В природе алкены встречаются довольно редко. Этилен содержится в тканях растений, где образуется под действием различных ферментов при распаде некоторых непредельных карбоновых кислот (линолевой кислоты) и аминокислот. Наиболее активно этилен вырабатывается плодами растений при их созревании.

Способы получения алкенов. В промышленности алкены получают наряду с алканами при *крекинге углеводородов нефти*:

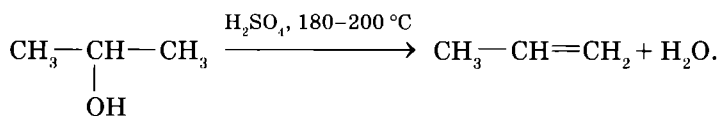


В лаборатории этиленовые углеводороды получают по реакциям отщепления. При отрыве двух атомов или групп атомов от соседних атомов углерода между ними происходит образование π -связи.

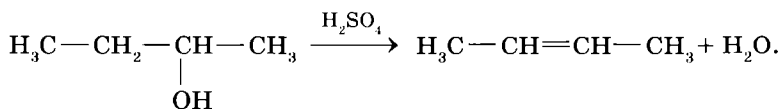
1) *Дегидрогалогенирование* алкилгалогенидов под действием спиртовых растворов щелочей:



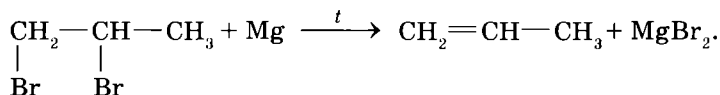
2) *Внутримолекулярная дегидратация спиртов* в присутствии концентрированной серной кислоты ($t > 150^\circ C$) или оксида алюминия:



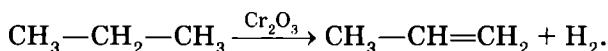
Отщепление атома водорода в реакциях дегидрогалогенирования и дегидратации происходит преимущественно так, что образуется наиболее замещённая двойная связь. Например, при дегидратации бутанола-2 преимущественно образуется бутен-2, а не бутен-1:



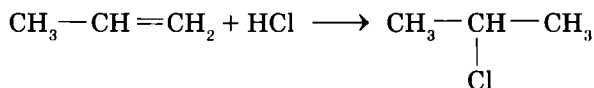
3) *Дегалогенирование* вицинальных дигалогенпроизводных, т.е. дигалогенидов, имеющих два атома галогена у соседних атомов углерода. Реакцию проводят при действии цинковой или магниевой пыли:



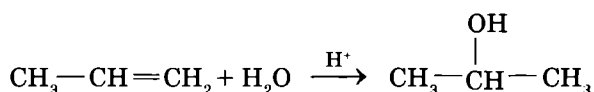
Обратите внимание, что 1,3-дибромпропан в этих условиях при реакции с магнием даёт циклопропан.

4) *Дегидрирование* алканов при нагревании на катализаторе:

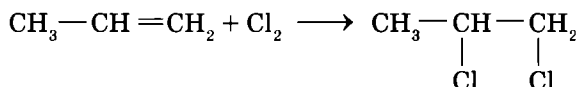
Химические свойства. Для алкенов характерны реакции присоединения, протекающие по ионному механизму. Эти реакции протекают в растворителе, многие из них каталитические.

1) *Гидрогалогенирование* (HCl, HBr):

2) Присоединение воды (*гидратация*) происходит в присутствии минеральных кислот (серной, фосфорной):



Продуктами этой реакции являются спирты.

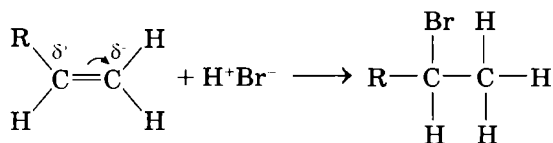
3) *Галогенирование*:

Алкены обесцвечивают бромную воду (Br₂), что является *качественной реакцией на двойную связь*.

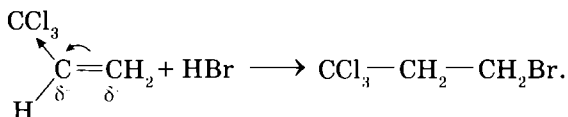
Если несимметричный реагент (галогеноводород, вода) присоединяется к алкену несимметричного строения, то продукт присоединения предсказывают по **правилу Марковникова**:

Атом водорода присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (т.е. к тому атому углерода, при котором находится больше атомов водорода).

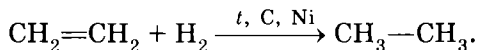
В основе данного правила лежат электронные эффекты, приводящие к смещению электронной плотности двойной связи под действием электронодонорного заместителя:



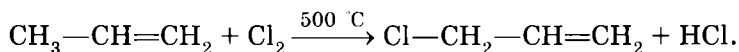
В случае, если молекула алкена содержит электроноакцепторный заместитель (—CF₃, —CCl₃, —CHO, —NO₂, —COOH и др.), реакции присоединения протекают против правила Марковникова:



4) Гидрирование алкенов происходит на платиновом или никелевом катализаторе:

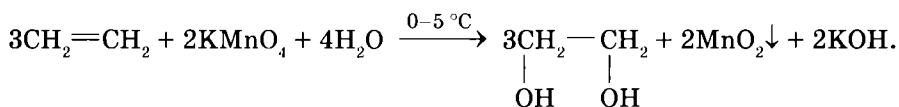


5) При нагревании до 500 °С газообразной смеси алкена и паров галогена (Cl_2 , Br_2) происходит *радикальное замещение* атома водорода при соседнем к двойной связи атоме углерода (*реакция Львова*). Двойная связь при этом не затрагивается:



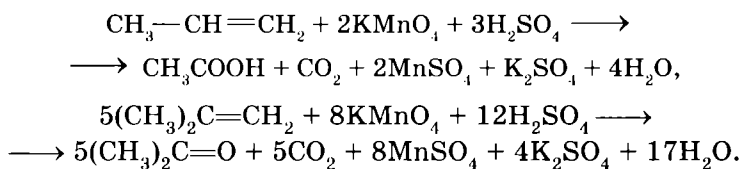
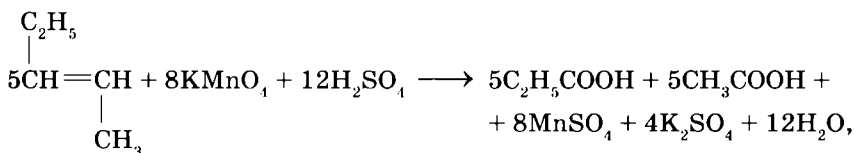
6) Окисление алкенов в зависимости от условий проведения реакции и выбранного окислителя приводит к различным продуктам.

а) Действие на алкены разбавленным нейтральным водным раствором перманганата калия на холоде приводит к образованию двухатомных спиртов (*реакция Вагнера*):



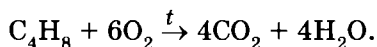
Эта реакция является *качественной реакцией* на двойную связь (обесцвечивание раствора перманганата калия и образование бурого осадка оксида марганца(IV)).

б) При действии на алкены насыщенным кипящим раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой, происходит полный разрыв двойной связи. Продукты окисления алкена определяют следующим образом: первичные атомы углерода при двойной связи окисляются до углекислого газа, вторичные — до карбоновых кислот, а третичные — до кетонов:



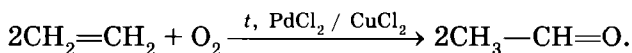


в) В избытке кислорода алкены полностью сгорают с образованием углекислого газа и воды:

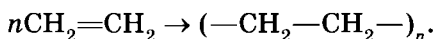


В отличие от метана, этилен горит святящимся пламенем.

г) Каталитическое окисление этилена кислородом воздуха в зависимости от выбранного катализатора даёт разные продукты. Так, при использовании PdCl_2 и CuCl_2 образуется ацетальдегид (Вакер-процесс):



7) Реакция *полимеризации* низших алкенов имеет важное промышленное значение как метод синтеза полимеров:



Молекула исходного вещества (в данном примере — этилен) называется мономером, n — степенью полимеризации, полученное высокомолекулярное соединение — полимером, а $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$ — структурное звено полимера.

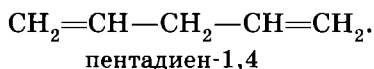
Важнейшие полимеры, получаемые полимеризацией непредельных углеводородов, а также поликонденсацией соединений других классов, рассмотрены в приложении 19.

Химические свойства простейшего алкена — этилена — представлены в виде схемы в приложении 11.

Алкадиены

Алкадиены (диены) — непредельные углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. В зависимости от расположения двойных связей различают:

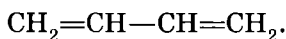
1) *Изолированные* алкадиены (двойные связи разделены в цепи двумя или более σ -связями):



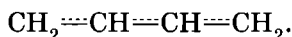
Двойные связи в молекулах таких углеводородов могут вступать в реакции независимо друг от друга. Их свойства аналогичны алкенам.

2) *Кумулированные* двойные связи следуют в молекуле непосредственно друг за другом. Такие диены называются *алленами*. Простейшим представителем является пропaдиен (*аллен*) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, представляющий собой газ, находящийся в равновесии с метилацетиленом.

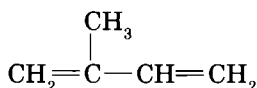
3) *Сопряжённые* двойные связи разделены одной σ -связью. Простейшим представителем сопряжённых диенов является бутадиен-1,3, называемый дивинилом:



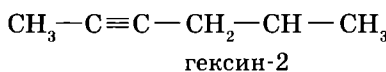
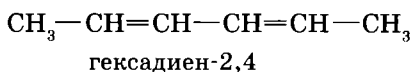
В его молекуле все четыре атома углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. p -Электроны двойных связей образуют единое π -электронное облако (сопряжённую систему) и делокализованы между всеми четырьмя атомами углерода. Условно можно считать, что порядок всех связей $\text{C}-\text{C}$ в молекуле бутадиена-1,3 — промежуточный между 1 и 2. Это отображают схемой:



Другим примером сопряжённых диенов служит 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен:



Алкадиены изомерны алкинам и циклоалкенам с тем же числом атомов углерода:



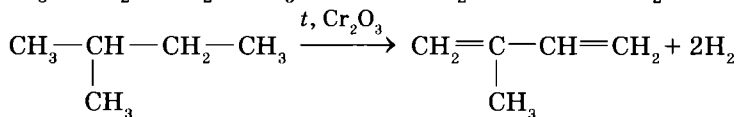
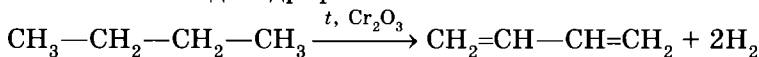
циклогексен

Бутадиен используют для синтеза искусственного каучука, а продукт полимеризации изопрена представляет собой натуральный каучук.

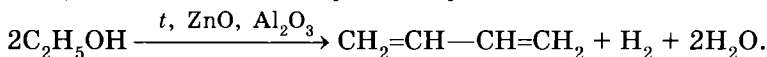
Физические свойства. Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся бесцветный газ с резким неприятным запахом, а последующие его гомологи, например изопрен, — жидкости. Все они нерастворимы в воде.

Способы получения

1. Каталитическое дегидрирование алканов:

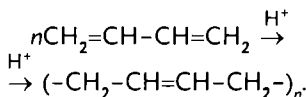


2. Реакция Лебедева — получение бутадиена из этанола:

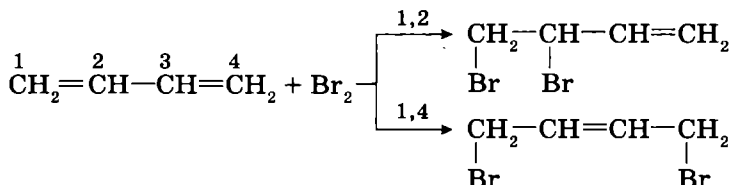


ЭТО ИНТЕРЕСНО

Гидратацию алкадиенов не проводят из-за протекающей полимеризации, катализируемой добавленной кислотой:



Химические свойства. Для алкадиенов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения (галогенирование, гидрогалогенирование). В зависимости от условий проведения реакции может происходить 1,2- и 1,4-присоединение:



При низкой температуре происходит в основном 1,2-присоединение, а при температуре выше комнатной — 1,4-присоединение. Реакция бутадиена с избытком брома в обоих случаях приводит к 1,2,3,4-тетрабромбутану.

Алкины

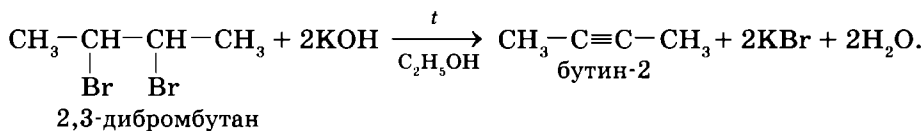
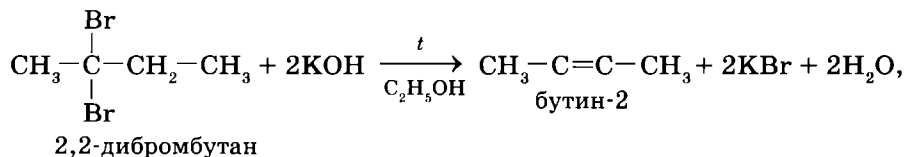
Алкины — непредельные углеводороды $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ с одной тройной связью. В названиях алкинов присутствует суффикс *-ин*, указывающий на тройную связь. Первый член ряда — этин C_2H_2 имеет тривиальное название ацетилен.

Атомы углерода при тройной связи находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Каждый из атомов образует две σ -связи, которые располагаются на одной прямой; две π -связи образованы перекрыванием пар не участвующих в гибридизации *p*-электронных облаков и располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Тройная связь, таким образом, является сочетанием одной σ - и двух π -связей. В отличие от алкенов, алкины не имеют *цис-транс*-изомерии. Они изомерны алкадиенам и циклоалкенам.

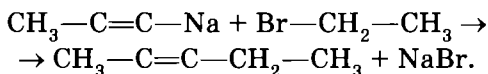
Физические свойства. В ряду алкинов температуры плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. При обычных условиях алкины C_2 — C_4 — газы, C_5 — C_{16} — жидкости, начиная с C_{17} — твёрдые вещества. Температуры кипения алкинов выше, чем у соответствующих алкенов. Низшие алкины растворяются в воде плохо, однако несколько лучше, чем алканы и алкены. В неполярных органических растворителях низшие алкины растворяются хорошо.

Способы получения

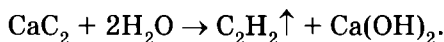
1. Дегидрогалогенирование дигалогенпроизводных, у которых два атома галогена находятся при одном или при соседних атомах углевода:



2. Высшие алкины можно получить по реакции соответствующих ацетиленидов натрия с алкилгалогенидами:



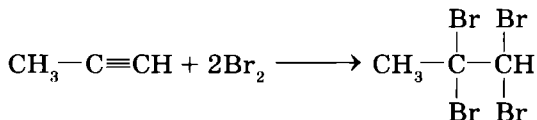
3. Ацетилен получают в промышленности крекингом метана, а в лаборатории — гидролизом карбида кальция:



Химические свойства

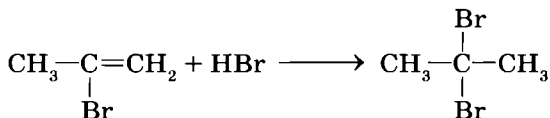
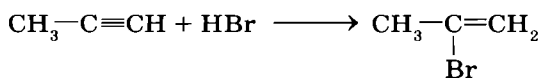
1. Реакции **присоединения** к алкинам протекают медленнее, чем в случае алкенов. Продукты присоединения воды и галогеноводородов к несимметричным алкинам определяются правилом Марковникова.

а) **Галогенирование**. Алкины энергично присоединяют две молекулы галогена:

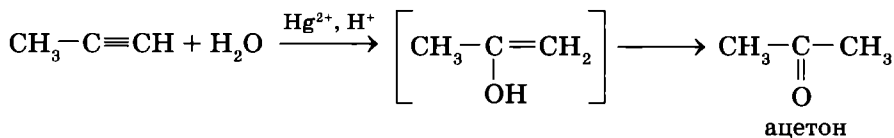
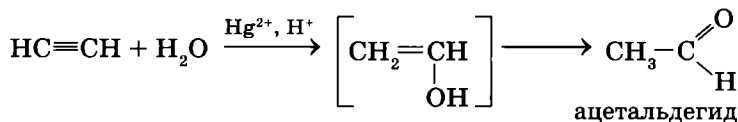


Подобно алкенам, алкины обесцвечивают бромную воду, что является *качественной реакцией* на тройную связь.

б) **Гидрогалогенирование** алкинов протекает в две стадии:

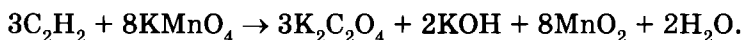


в) **Гидратация (реакция Кучерова)** протекает в две стадии. На первой стадии образуется неустойчивый непредельный спирт (енол), который затем изомеризуется в кетон (в случае ацетилена — в альдегид).

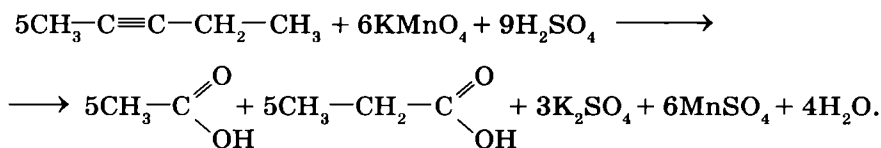


2. Окисление.

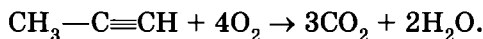
а) Реакция алкинов с нейтральным разбавленным раствором перманганата калия на холоде в случае ацетилена приводит к оксалату калия:



б) Окисление алкинов горячим подкисленным раствором перманганата калия происходит с расщеплением тройной связи и образованием карбоновых кислот:



в) Горение алкинов в кислороде приводит к выделению большого количества теплоты:



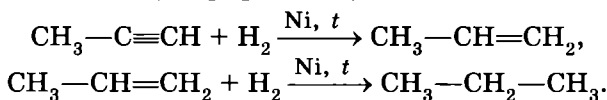
На воздухе алкины горят коптящим пламенем.



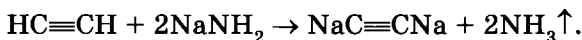
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Ацетилен используется для сварки металлов, так как при его горении в кислороде развивается высокая температура (около 3000 °С).

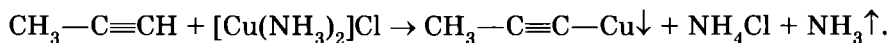
3. Восстановление (гидрирование).



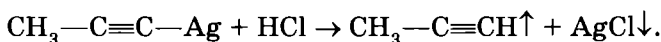
4. Алкины с концевой тройной связью проявляют **свойства слабых кислот**. При реакции с амидами щелочных металлов, а также комплексными соединениями меди(I) и серебра в них происходит замещение водорода при тройной связи на металл:



При пропускании алкина-1 через водно-аммиачные растворы хлорида меди(I) или оксида серебра при комнатной температуре образуются осадки ацетиленидов:

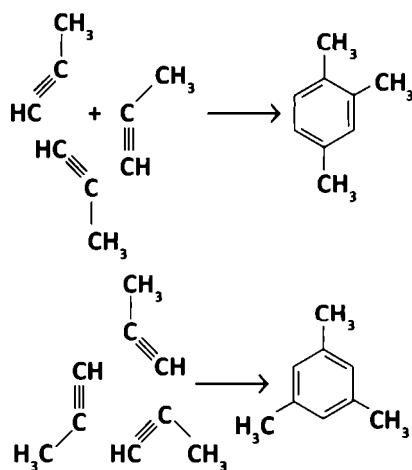


Это — твёрдые вещества, ацетилениды серебра — белого цвета, меди — красного. Ацетилениды серебра и меди в сухом состоянии могут разлагаться со взрывом. Ацетилениды легко реагируют с растворами кислот:

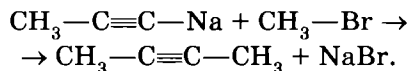


ЭТО ИНТЕРЕСНО

Аналогичная реакция пропина приводит к образованию смеси 1,2,4- и 1,3,5-триметилбензола (мезитилена) с преимущественным образованием последнего:

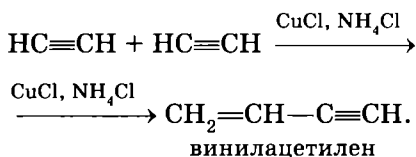


Ацетилениды металлов способны вступать в реакции с галогеналканами, что приводит к образованию алкинов с более длинной цепью:

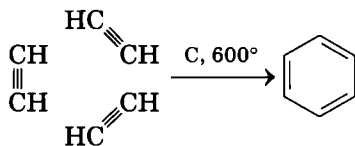


5. Алкины способны к **олигомеризации**.

а) Ацетилен димеризуется при пропускании через водно-аммиачный раствор CuCl:



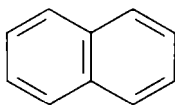
б) тримеризация ацетилена на активированном угле (*реакция Зелинского*) приводит к образованию бензола:



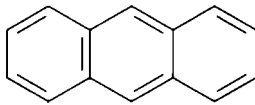
Химические свойства простейшего алкина — ацетилена — представлены в виде схемы в приложении 12.

Ароматические углеводороды

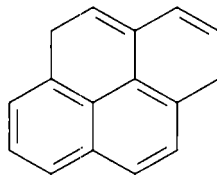
Ароматические углеводороды — органические соединения, молекулы которых содержат одно или несколько бензольных колец — устойчивых шестиатомных циклических групп атомов с особым типом связи. Простейшей структурой такого типа является бензол C_6H_6 , а также его производные. Помимо этого, известны и полиядерные (конденсированные) ароматические углеводороды:



нафталин

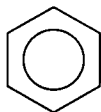


антрацен



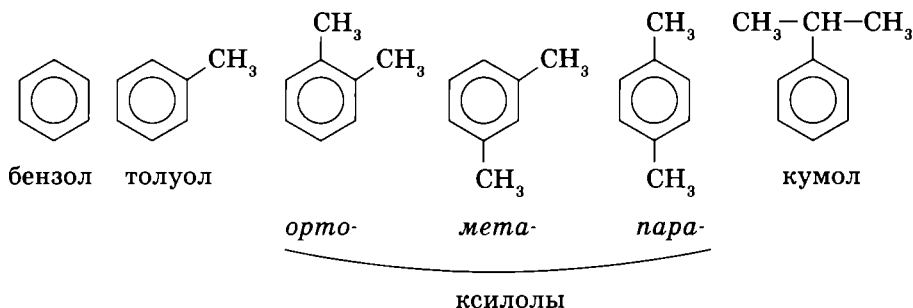
пирен

Углеводороды гомологического ряда бензола (*арены*) имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. В них присутствует бензольное кольцо, образованное шестью атомами углерода в sp^2 -гибридизации. Перекрытие не участвующих в гибридизации p -орбиталей приводит к образованию единого электронного облака, представляющего собой шестицентровую π -связь. Её принято обозначать кружком.



Благодаря наличию π -связей молекула бензола является плоской.

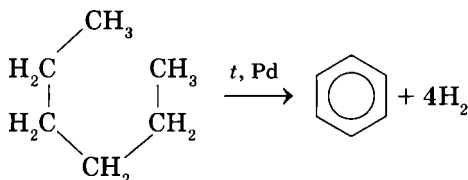
Физические свойства. Первые члены гомологического ряда бензола — бесцветные жидкости легче воды. С водой не смешиваются, в органических веществах растворяются хорошо. Имеют слабый приятный запах. Большинство аренов токсичны, некоторые из них канцерогенны. Многие производные бензола имеют тривиальные названия:



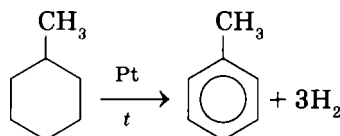
Гомологи бензола с двумя заместителями в ядре в зависимости от их взаимного расположения обозначают приставками *орто*- (1,2-, т.е. рядом друг с другом), *мета*- (1,3-, через один) и *пара*- (1,4- или напротив друг друга).

Способы получения

1. Дегидроциклизация алканов:

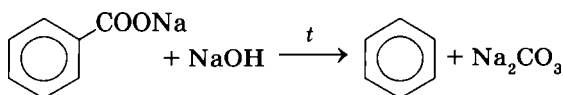


2. Дегидрирование циклогексана или его производных:



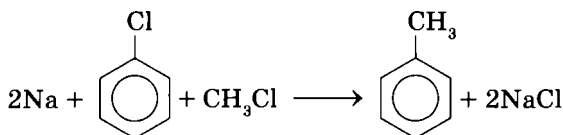
3. Тримеризация ацетилена (см. ранее).

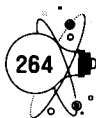
4. Декарбоксилирование солей бензойной кислоты сплавлением со щелочами:



5. Алкилирование аренов (см. Химические свойства).

6. Реакция Вюрца — Фиттига:

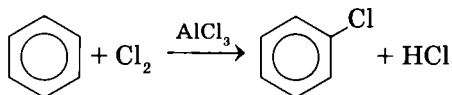




Химические свойства

1. Реакции замещения.

а) **Галогенирование.** Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором или бромом только в присутствии катализаторов — безводных AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3 :



С бромной водой арены не реагируют.

В случае гомологов бензола в этой и других реакциях замещения возможно предположить образование трёх разных изомерных продуктов (*орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров). Однако образование того или иного изомера определяется заместителем, уже имеющимся в бензольном кольце. Все заместители подразделяют на два типа.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Заместители (ориентанты) 1-го рода увеличивают электронную плотность в ядре, тем самым ускоряя реакцию и направляя последующее замещение в *орто*- и *пара*-положения.

Заместители 1-го рода

К ним относятся алкильные группы $-\text{R}$, а также $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ (в отличие от других ориентантов 1-го рода галогены замедляют реакцию замещения). Группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ настолько сильно увеличивают скорость бромирования, что фенол и анилин, в отличие от бензола, легко реагируют с бромной водой.



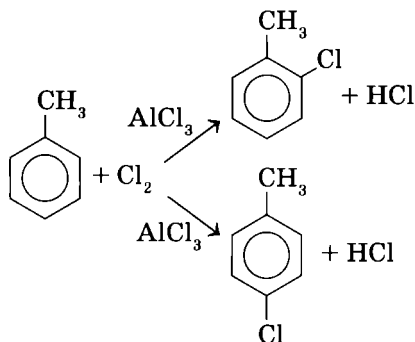
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Заместители (ориентанты) 2-го рода направляют последующее замещение в *мета*-положение.

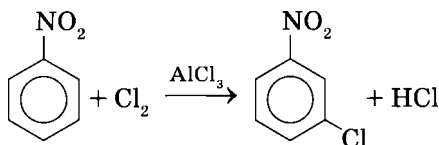
Заместители 2-го рода

Это группы $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{NH}_3^+$. Все заместители 2-го рода уменьшают активность бензольного кольца и затрудняют протекание реакции.

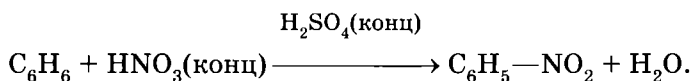
Так, при хлорировании толуола образуется смесь *орто*- и *пара*-изомеров:



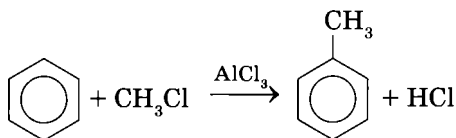
а при хлорировании нитротолуола — преимущественно *мета*-изомер:



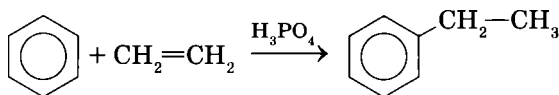
б) *Нитрование* аренов проводят нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот):



в) Алкилирование по Фриделю — Крафтсу:



Вместо алкилгалогенида в реакции алкилирования можно использовать алкен:

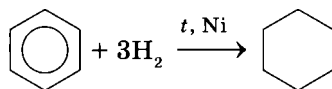


При алкилировании бензола пропеном на кислотном катализаторе (H_3PO_4) образуется изопропилбензол (кумол).

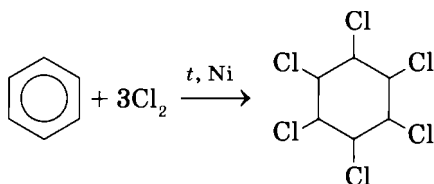
В реакцию с галогеноводородами арены не вступают.

2. Реакции присоединения протекают с нарушением ароматической системы:

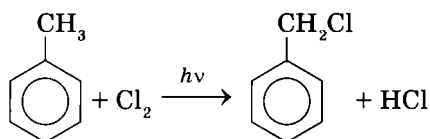
а) *гидрирование* бензола:



б) Радикальное галогенирование бензола происходит при взаимодействии его паров с хлором под воздействием жёсткого ультрафиолетового излучения. При этом бензол присоединяет три молекулы хлора и образует твёрдый продукт — гексахлорциклогексан (гексахлоран) $C_6H_6Cl_6$:



3. Для гомологов бензола характерно замещение в боковой цепи. Оно происходит на свету по радикальному механизму:



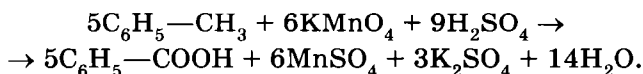
Проводя реакцию в избытке галогена, можно последовательно заместить все три атома водорода метильного радикала на атомы галогена.



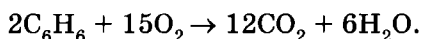
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Бензол не обесцвечивает раствор перманганата калия.

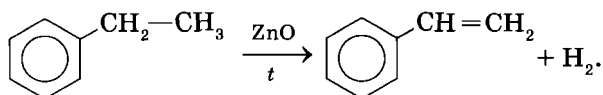
4. **Окисление.** Ароматическая π -система устойчива к окислению. Гомологи бензола, напротив, *окисляются* подкисленным раствором перманганата калия с образованием бензойной кислоты, а нейтральным раствором — до её солей:



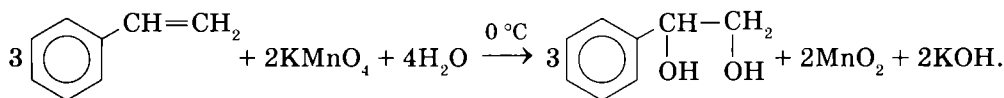
Бензол и его гомологи *горят* на воздухе сильно коптящим пламенем:



Каталитическое дегидрирование этилбензола приводит к образованию стирола:



Стирол представляет собой бесцветную жидкость с приятным запахом, не растворимую в воде. Он очень склонен к полимеризации, легко вступает в реакции присоединения по двойной связи. Разбавленным раствором перманганата калия он окисляется до двухатомного ароматического спирта:



Стирол используется для получения ценного полимера — полистирола и для получения бутадиен-стирольных каучуков.

Химические свойства простейшего ароматического углеводорода — бензола — представлены в виде схемы в приложении 13.

Свойства четырёх важнейших классов углеводородов — алканов, алкенов, алкинов и аренов — сравниваются между собой на примере их простейших представителей в приложении 9.

Глава 14. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводными называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов (F, Cl, Br, I).

В зависимости от строения углеводородного радикала, связанного с галогеном, их классифицируют на:

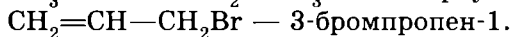
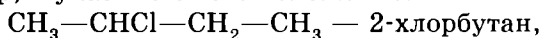
1) *алкилгалогениды* (галогеналканы), где атом галогена связан с sp^3 -гибридным атомом углерода (например, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$ — хлорэтан);

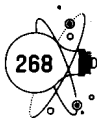
2) *винилгалогениды*, где атом галогена связан с sp^2 -гибридным атомом углерода при двойной связи (например, $\text{CH}_2=\text{CH—Cl}$ — винилхлорид);

3) *арилгалогениды*, где атом галогена связан непосредственно с sp^2 -гибридным атомом углерода ароматического кольца (например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ — бромбензол).

Изомерия и номенклатура. Для галогенопроизводных характерны *структурная изомерия* (изомерия углеродного скелета и положения галогена) и *оптическая изомерия*.

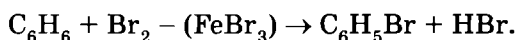
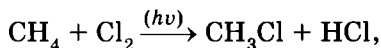
Названия строятся по правилам ИЮПАК: атом галогена рассматривается как заместитель. Выбирают самую длинную углеродную цепь, нумеруют её так, чтобы заместитель получил наименьший номер, и указывают его положение:



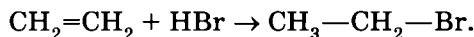


Способы получения

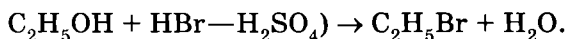
1. *Галогенирование углеводородов* (радикальное замещение для алканов, электрофильное для аренов):



2. *Гидрогалогенирование* непредельных соединений (присоединение галогеноводорода):



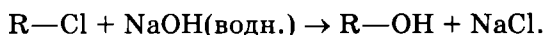
3. *Замещение гидроксильной группы в спиртах*:



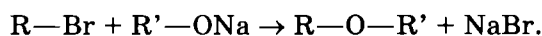
Химические свойства. Химические свойства определяются полярностью связи С-галоген. Наиболее характерными являются реакции нуклеофильного замещения и отщепления.

1. *Реакции нуклеофильного замещения (S_{N})*. Атом галогена замещается на другие группы.

1) Гидролиз (с водным раствором щёлочи) → спирты:

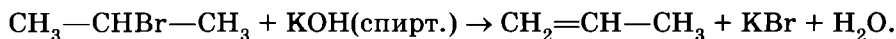


2) Взаимодействие с алкоголями → простые эфиры (реакция Вильямсона):

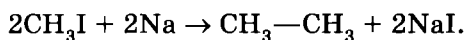


3) Взаимодействие с аммиаком → амины: $\text{R}-\text{Br} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{R}-\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Br}.$

2. *Реакции отщепления (элиминирования, E)*. Протекают под действием спиртовых растворов щелочей с образованием алкенов (по правилу Зайцева):

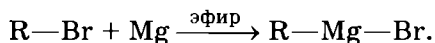


3. *Реакция Вюрца* (с активными металлами, обычно с натрием) → удвоение углеродной цепи:



4. *Получение реактива Гриньяра* (с магнием). Галогеналканы реагируют с магнием в среде абсолютного (безводного) диэтилового

эфира с образованием магнийорганических соединений — реактивов Гриньяра:



В реактиве Гриньяра связь $C-Mg$ сильно поляризована, при этом на атоме углерода возникает значительный частичный отрицательный заряд (δ^-). Это делает его сильным нуклеофилом и основанием. Реактивы Гриньяра широко используются в органическом синтезе для создания новых $C-C$ связей. При взаимодействии их с карбонильными соединениями (альдегидами, кетонами) для получения спиртов и углекислым газом для получения карбоновых кислот.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Арил- и винилгалогениды вступают в реакции нуклеофильного замещения значительно труднее, чем алкилгалогениды, из-за сопряжения неподелённой электронной пары галогена с π -системой.

Глава 15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Нитросоединениями называют производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу $-NO_2$.

Нитрогруппа связана с атомом углерода через атом азота. Важно не путать нитросоединения с эфирами азотистой кислоты ($R-O-N=O$), где радикал связан с нитритной группой через атом кислорода.

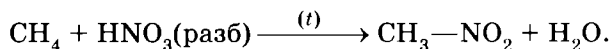
Общая формула предельных алифатических нитросоединений: $C_n H_{2n+1} NO_2$.

Номенклатура. Названия нитросоединений строятся очень просто: к названию исходного углеводорода добавляется приставка «нитро-» с указанием номера атома углерода, с которым связана нитрогруппа:

CH_3-NO_2 — нитрометан,
 $CH_3-CH(NO_2)-CH_3$ — 2-нитропропан,
 $C_6H_5-NO_2$ — нитробензол.

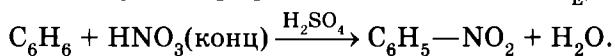
Способы получения

1. **Нитрование алканов (реакция Коновалова).** Реакция протекает при нагревании алканов с разбавленной азотной кислотой по радикальному механизму:

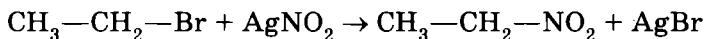




2. *Нитрование аренов.* Ароматические соединения легко нитруются смесью концентрированных азотной и серной кислот (нитрующей смесью) по механизму электрофильного замещения (S_E):



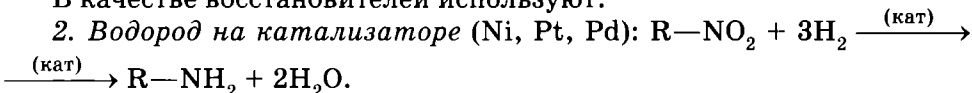
3. *Взаимодействие галогеналканов с нитритом серебра(I):*



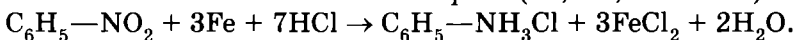
Химические свойства. Ключевым свойством нитросоединений является их способность к восстановлению.

1. *Восстановление нитросоединений (Реакция Зинина).* Это основной способ получения первичных аминов. В зависимости от условий, восстановление может приводить к разным продуктам, но чаще всего его проводят до аминов.

В качестве восстановителей используют:



3. *Активный металл в кислой среде (Fe, Zn, Sn + HCl):*



Если необходимо получить амин в одну стадию, то восстановление проводят в щелочной среде цинком или алюминием.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Реакция Зинина, открытая в 1842 году, имела огромное значение для развития промышленности синтетических красителей, так как позволила получать анилин (аминобензол) из доступного нитробензола.

Глава 16. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

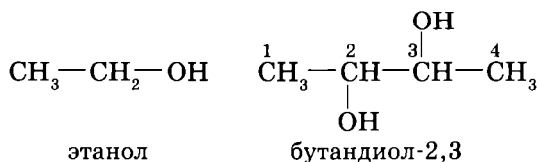
Спирты



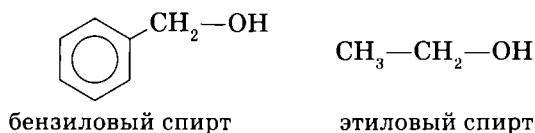
Спиртами называют производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу —ОН за исключением тех веществ, в структуре которых ОН-группа непосредственно связана с ароматическим кольцом.

По числу гидроксильных групп в молекуле спирты подразделяют на *одноатомные* и *многоатомные*. Предельными одноатомными спиртами $C_nH_{2n+1}OH$ называют производные предельных алифатических углеводородов, содержащих одну ОН-группу.

Названия спиртов образуют, добавляя окончание *-ол* к названию углеводорода с самой длинной углеродной цепью, включающей гидроксильную группу. Нумерацию цепи начинают с того конца, ближе к которому расположена гидроксильная группа. Положение группы указывается цифрой после названия спирта. Если гидроксильных групп в молекуле несколько, в названии спирта используется окончание *-диол*, *-триол* и т.д.



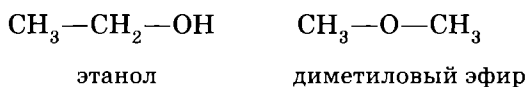
Простейшие спирты называют по заместительной номенклатуре, при этом название спирта производится от соответствующего углеводородного радикала с окончанием *-овый* с добавлением слова «спирт»:



Спирты подразделяют на *первичные*, *вторичные* и *третичные* в зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана группа $-\text{OH}$:



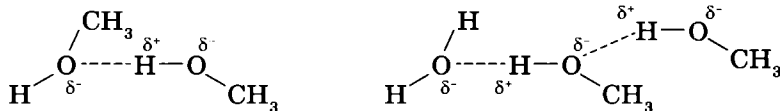
Предельные одноатомные спирты изомерны простым эфирам с тем же числом атомов углерода. Простые эфиры, в отличие от спиртов, не содержат OH -группы. Атом кислорода в них соединяет два углеводородных радикала:



Среди спиртов при комнатной температуре нет газов. Спирты, содержащие в молекуле от 1 до 15 атомов углерода, — жидкости, высшие спирты — твёрдые вещества. Низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С ростом молекулярной массы растворимость спиртов в воде падает, высшие спирты практически нерастворимы. Высокие температуры плавления и кипения спиртов и растворимость их



в воде обусловлены образованием водородных связей как между молекулами спирта, так и между молекулами спирта и воды:

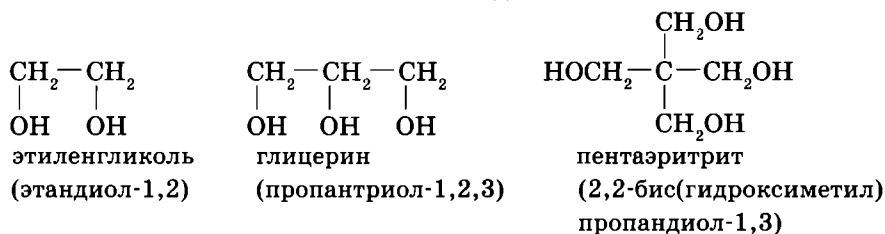


Простейшие многоатомные спирты — этиленгликоль (двухатомный спирт) и глицерин (трёхатомный спирт) представляют собой бесцветные жидкости, неограниченно растворимые в воде. Пентаэритрит (четырёхатомный спирт) — растворимый в воде белый порошок со сладким вкусом.



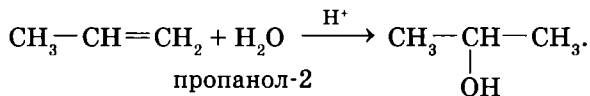
ВАЖНО ЗНАТЬ!

Метанол и этиленгликоль — сильные яды!

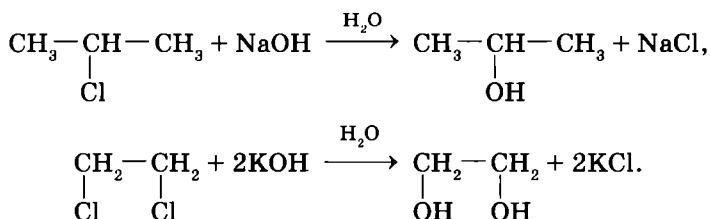


Способы получения

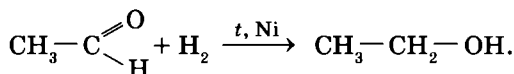
1. Гидратация алкенов протекает при нагревании спирта в присутствии серной или ортофосфорной кислот по правилу Марковникова:



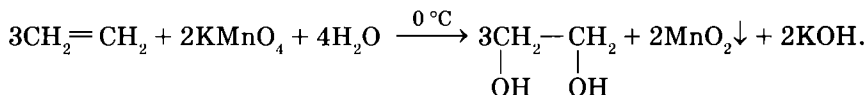
2. Гидролиз первичных или вторичных алкилгалогенидов под действием водных растворов щелочей:



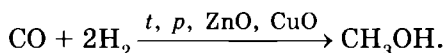
3. Восстановление карбонильных соединений водородом на металлическом катализаторе. При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, при восстановлении кетонов — вторичные:



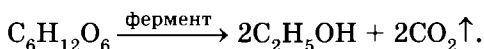
Существуют и специфические методы получения отдельных спиртов. Так, двухатомные спирты с двумя рядом расположенными ОН-группами (гликоли) можно получить окислением алкена холодным разбавленным раствором перманганата калия:



Метиловый спирт получают в промышленности из синтез-газа — смеси угарного газа с водородом:



Этанол образуется при спиртовом брожении глюкозы и других сахаров:

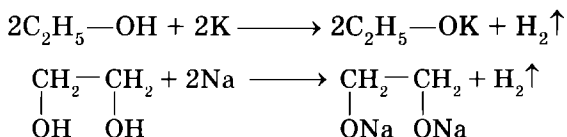


Катализатором этой реакции являются ферменты, вырабатываемые дрожжевыми грибами.

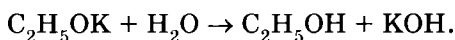
Химические свойства

1. Реакции с разрывом связи О—Н (кислотные свойства спиртов).

Спирты являются настолько слабыми кислотами (слабее воды), что не изменяют окраски индикаторов и не взаимодействуют с растворами щелочей. Они вступают в реакции со щелочными металлами:

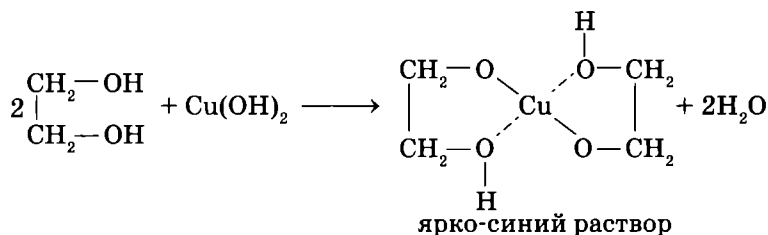


В этой реакции образуются *алкоголяты* — твёрдые белые вещества, растворимые в спирте. Поскольку спирты — очень слабые кислоты, их соли (алкоголяты) полностью разлагаются водой (гидролизуются):



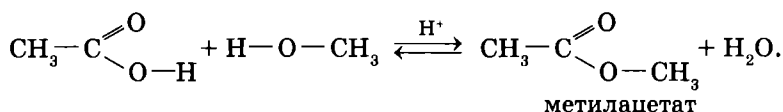
Кислотность многоатомных спиртов несколько выше, чем у одноатомных спиртов. На этом основано их взаимодействие со свежеосаждённым гидроксидом меди(II). Голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при действии

многоатомного спирта растворяется с образованием комплексного соединения ярко-синего цвета:



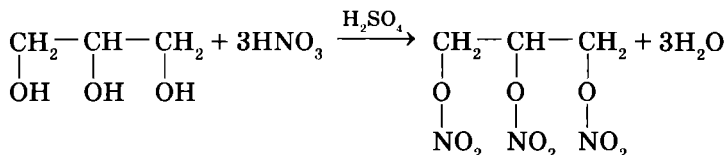
В эту реакцию, являющуюся качественной на многоатомные спирты, вступают все соединения, содержащие гидроксильные группы у двух соседних атомов углерода.

2. Образование сложных эфиров под действием органических и минеральных кислот (*реакции этерификации*):



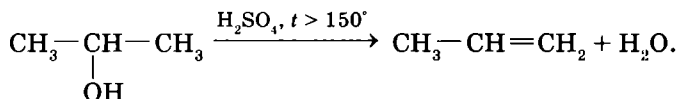
Реакция обратима, катализируется кислотами. В ходе этой реакции молекула спирта теряет атом H, а кислота OH-группу, которые образуют воду.

В реакцию образования сложных эфиров могут вступать и неорганические кислоты, так, при реакции азотной кислоты и глицерина образуется нитроглицерин:

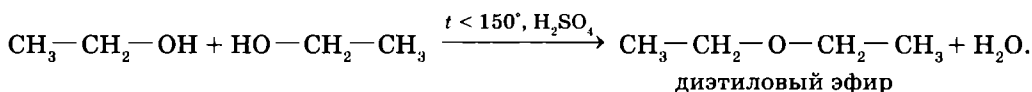


Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот — жиры.

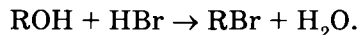
3. *Внутримолекулярная дегидратация спиртов* протекает при нагревании свыше 150 °С с образованием алкенов:



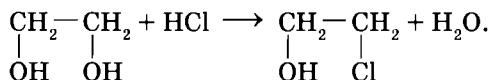
4. *Межмолекулярная дегидратация спиртов* с образованием простых эфиров происходит при умеренном нагревании в присутствии водоотнимающего средства:



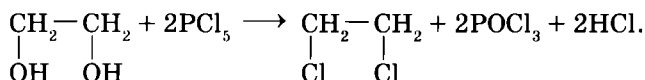
5. Реакции спиртов с галогеноводородами приводят к галогенпроизводным. Легче всего в реакцию вступают третичные спирты. Первичные одноатомные спирты реагируют только с иодо- и бромоводородом:



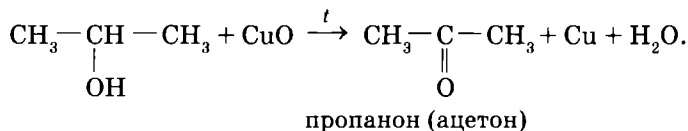
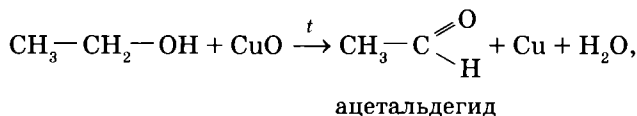
При действии хлороводорода на этиленгликоль замещается только одна OH-группа:



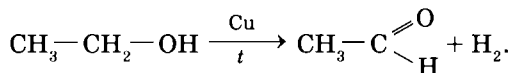
Более мощными, чем галогеноводороды, галогенирующими агентами являются галогениды фосфора. С их помощью удаётся получить хлорпроизводные многоатомных спиртов:



6. *Окисление спиртов.* Под действием мягкого окислителя — оксида меди(II) — первичные спирты окисляются в альдегиды, вторичные — в кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:



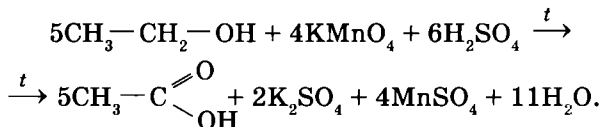
В промышленности эту реакцию осуществляют, пропуская пары спирта над нагретой медной сеткой. Её поверхность частично окислена. Параллельно с реакцией окисления спирта оксидом меди протекает и другой процесс — каталитическое дегидрирование спирта:



В отличие от реакции с оксидом меди данный процесс эндотермический.

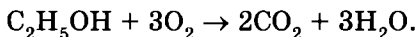
Окислить первичный спирт в альдегид, а вторичный — в кетон удаётся и при помощи хромового ангидрида CrO_3 или подкисленного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

При окислении первичных спиртов перманганатом калия первичный спирт окисляется до карбоновой кислоты:

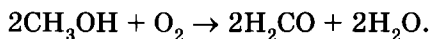


этановая (уксусная) кислота

Горение спиртов приводит к образованию углекислого газа и воды:



Каталитическим окислением метанола получают формальдегид (катализаторы — оксиды молибдена, железа, ванадия):



Простые эфиры



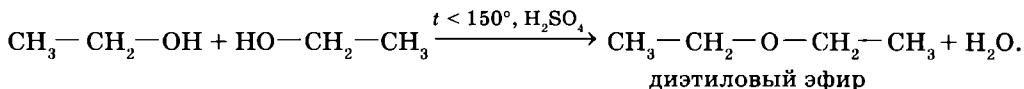
Простые эфиры — вещества, молекулы которых состоят из двух углеводородных радикалов, соединённых атомом кислорода: $\text{R—O—R}'$.

Группы R и R' могут быть одинаковыми или разными, а соответствующие простые эфиры — симметричными или несимметричными.

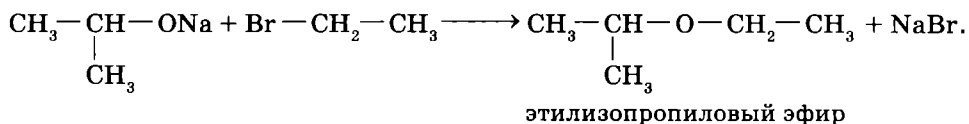
Физические свойства. Простые эфиры практически нерастворимы в воде и имеют более низкие температуры плавления и кипения, чем изомерные им спирты. Причиной этого служит отсутствие в них OH -групп, участвующих в образовании водородных связей. Диметиловый эфир $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ при комнатной температуре — газ, а диэтиловый эфир — легколетучая жидкость.

Способы получения

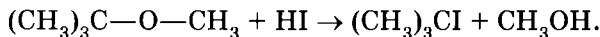
1. *Межмолекулярная дегидратация спиртов* происходит при умеренном нагревании в присутствии водоотнимающего средства:



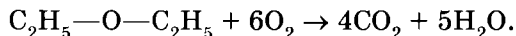
2. *Реакция Вильямсона* — получение простого эфира действием алкоголята металла на алкилгалогенид:



Химические свойства. Простые эфиры значительно менее реакционноспособны, чем спирты. Они не реагируют с натрием и большинством кислот, однако способны распадаться под действием иодоводорода:



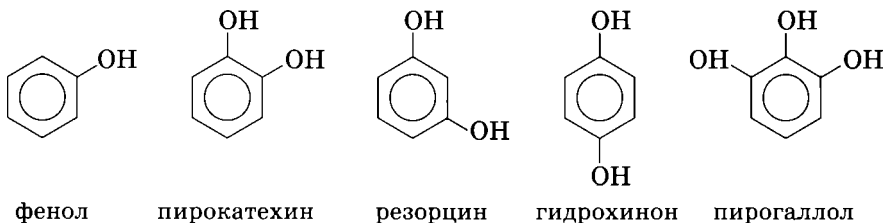
Эфиры чрезвычайно легко воспламеняются, их пары образуют с воздухом гремучие смеси:



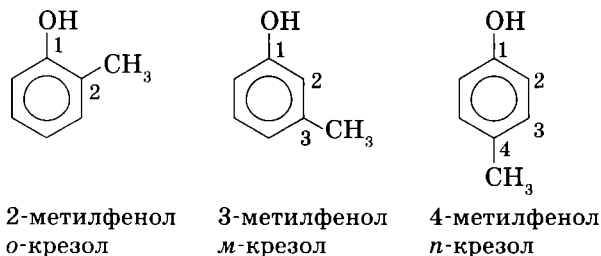
Фенолы

Фенолы — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых есть хотя бы одна OH-группа, связанная с атомом углерода бензольного кольца.

Простейший представитель этого класса называется просто *фенолом*. Многие другие представители фенолов имеют тривиальные названия:

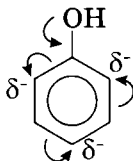


Как и в спиртах, наличие фенольной OH-группы в названии соединения обозначают суффиксом *-ол*:



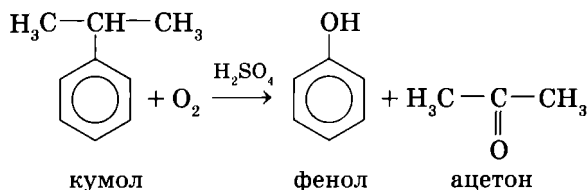
Физические свойства. Фенолы — твёрдые легкоплавкие кристаллические вещества со специфическим запахом. Простейший фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ слабо растворяется в холодной воде, гораздо лучше в горячей. Он растворим также в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Обладает сильным дезинфицирующим действием.

Особые свойства фенолов вызваны тем, что в них, в отличие от спиртов, неподелённая электронная пара атома кислорода увеличивает электронную плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца:

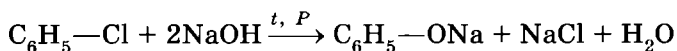


Вследствие этого электронная плотность у атома кислорода уменьшается, что приводит к росту полярности и ослаблению связи O—H и, как следствие, к большей подвижности водорода гидроксильной группы. С другой стороны, электронная плотность в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца возрастает, что облегчает протекание реакций замещения, характерных для ароматических соединений.

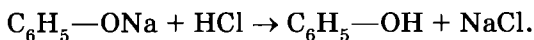
Способы получения. В промышленности фенолы выделяют из каменноугольной смолы. Фенол получают также наряду с ацетоном окислением кумола:



Старый промышленный способ получения фенола (dow-процесс) — нагревание хлорбензола под давлением со щёлочью:

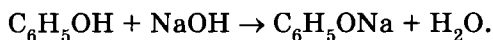
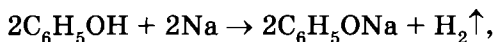


с последующим разложением полученного фенолята при помощи сильной кислоты:

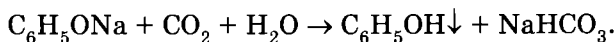


Химические свойства

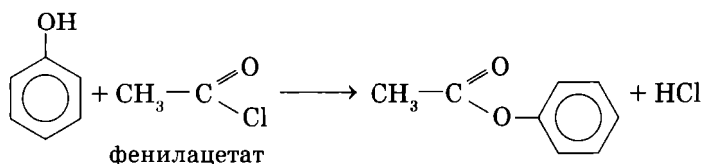
1. Фенол является слабой кислотой, в отличие от спиртов, он реагирует не только с щелочными металлами, но и с водными растворами щелочей. При реакции фенола со щёлочью образуются *феноляты*:



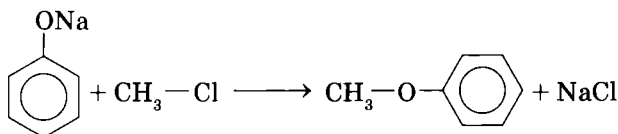
Фенол — очень слабая кислота, не изменяющая окраску индикаторов. Он намного слабее угольной кислоты. Поэтому при пропускании через растворы фенолятов избытка углекислого газа выпадает белый осадок фенола (раствор мутнеет):



2. *Образование сложных эфиров.* Фенол не образует сложных эфиров при непосредственном взаимодействии с кислотами. Эфиры получают взаимодействием фенола и хлорангидридов кислот:

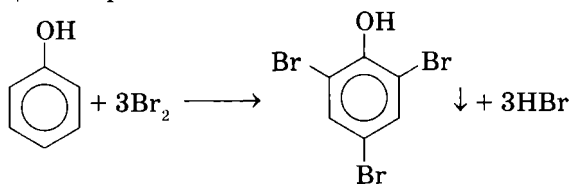


3. Действием галогенпроизводных на феноляты могут быть получены простые эфиры фенолов:



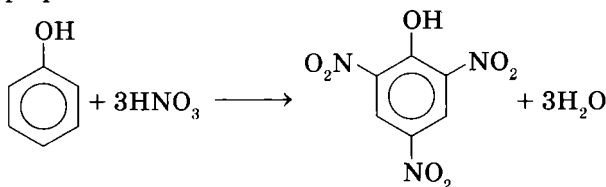
4. Реакции *замещения* в ароматическом ядре в случае фенола протекают значительно легче, чем в аренах.

а) Бромирование (с бромной водой) протекает чрезвычайно легко и приводит к образованию белого осадка трибромфенола. Это — качественная реакция на фенол.



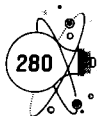
2,4,6-трибромфенол

б) При обработке фенола избытком азотной кислоты образуется 2,4,6-тринитрофенол:



2,4,6-тринитрофенол

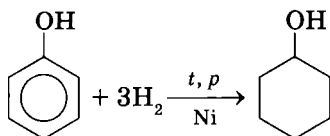
в) Реакция конденсации с формальдегидом.



В результате реакции поликонденсации образуется высокомолекулярное соединение — фенолформальдегидная смола.

5. *Окисление.* Фенол легко окисляется даже кислородом воздуха. Бесцветные кристаллы фенола постепенно окрашиваются на воздухе сначала в розовый, а затем в малиново-красный цвет из-за накопления полимерных продуктов окисления.

6. *Восстановление.* Каталитическое гидрирование фенола приводит к образованию циклогексанола:



7. Фенол реагирует с раствором FeCl_3 , при этом образуется комплексное соединение и раствор окрашивается в фиолетовый цвет. Это — качественная реакция на фенол.

Карбонильные соединения

Карбонильные соединения содержат в своём составе *карбонильную группу*

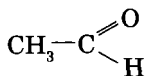


соединённую с двумя радикалами.

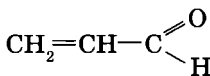
Атом углерода в карбонильной группе находится в состоянии sp^2 -гибридизации и образует три σ -связи (одна из них — связь $\text{C}=\text{O}$). Эти связи располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а π -связь образована негибризованной p -орбиталью атома углерода и p -орбиталью атома кислорода. Двойная связь $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы является сочетанием σ - и π -связей; она сильно поляризована за счёт смещения электронной плотности π -связи к более электроотрицательному атому, кислороду. Химическая активность карбонильных соединений тем выше, чем больше заряд δ^+ на атоме углерода.



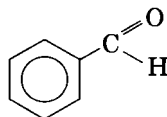
Соединения, в молекуле которых карбонильная группа связана хотя бы с одним атомом водорода, называют *альдегидами*.



этаналь
(ацетальдегид)



пропеналь
(акролеин)



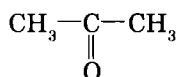
бензальдегид

Общая формула *предельных алифатических альдегидов* — $C_nH_{2n}O$. Название альдегида получают из корня соответствующего ему алкана, к которому прибавляют окончание *-аль*. Простейшие альдегиды имеют тривиальные названия — формальдегид (или муравьиный альдегид, метаналь), ацетальдегид (или уксусный альдегид, этаналь), пропионовый альдегид (пропаналь).

В *кетонах* карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами.



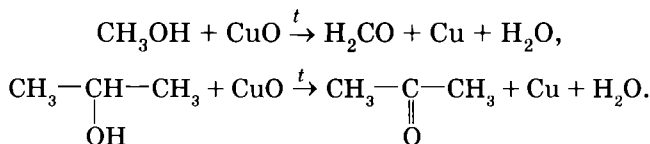
Простейший из них — ацетон:



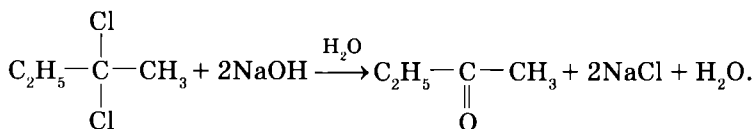
Кетоны имеют суффикс *-он*. Так, ацетон по систематической номенклатуре — пропанон-2. Кетоны изомерны предельным альдегидам с тем же числом атомов водорода.

Способы получения

1. Окисление спиртов оксидом меди или хромовым ангидридом. Из первичных спиртов образуются альдегиды, из вторичных — кетоны (см. тему «Спирты»):

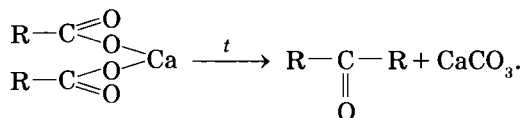


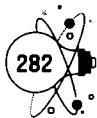
2. Щелочной гидролиз дигалогеналканов, в которых оба атома галогена расположены при одном и том же атоме углерода:



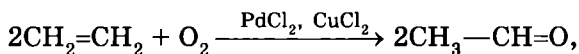
3. Гидратация алкинов (реакция Кучерова). Из ацетиленов образуются ацетальдегид, а из его гомологов — кетоны (см. тему «Алкины»).

4. Пиролиз солей карбоновых кислот с двухвалентными металлами:

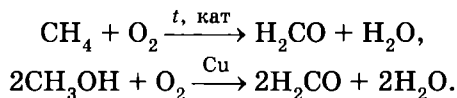




5. Ацетальдегид в промышленности получают окислением этилена кислородом воздуха:



а формальдегид — окислением метана или метанола



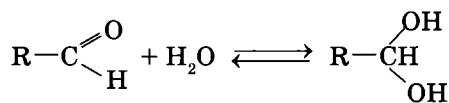
Ацетон получают в промышленности окислением кумола (см. тему «Фенолы»).

Физические свойства. Температуры кипения альдегидов и кетонов ниже, чем у соответствующих спиртов. Низшие альдегиды и кетоны растворяются в воде и полярных органических растворителях. Формальдегид CH_2O — газ с резким, едким запахом, его 30–40%-й раствор в воде называют *формалином*. Ацетальдегид — легкокипящая жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде. Высшие альдегиды — нерастворимые твёрдые вещества. Ацетон — легкокипящая жидкость со специфическим запахом, смешивается с водой во всех соотношениях.

Химические свойства

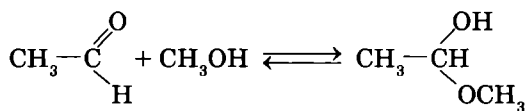
1. Реакции *присоединения* по двойной связи $\text{C}=\text{O}$. В эти реакции альдегиды вступают гораздо легче, чем кетоны.

а) Гидратация

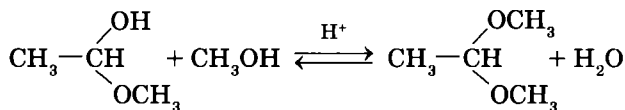


гидратная форма альдегида

б) Присоединение спиртов

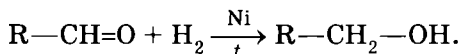


полуацеталь



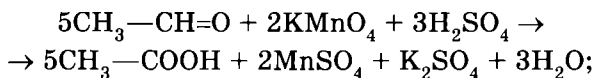
ацеталь

2. *Восстановление.* При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а из кетонов в этих же условиях — вторичные:

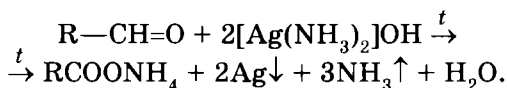


3. *Окисление.* Альдегиды очень легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты или их соли под действием:

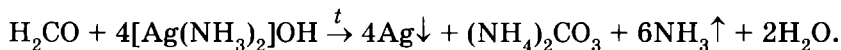
а) подкисленного раствора перманганата калия:



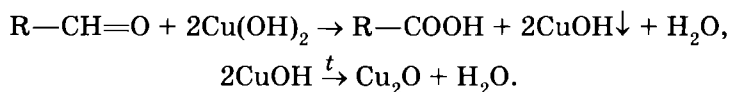
б) аммиачного раствора оксида серебра (реакция «серебряного зеркала»):



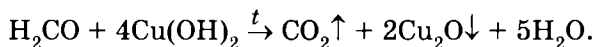
Серебро образует зеркальный налёт на стенке сосуда. Это *качественная* реакция на альдегиды. Формальдегид в этой реакции окисляется до карбоната аммония:



в) гидроксида меди(II):



В ходе этой реакции голубой осадок $Cu(OH)_2$ превращается сначала в жёлтый осадок неустойчивого гидроксида меди(I) $CuOH$, который быстро превращается в оранжево-красный Cu_2O . Это — ещё одна *качественная* реакция на альдегиды. Формальдегид в этой реакции окисляется до CO_2 :

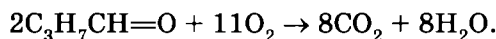


В средней школе приведённые уравнения являются общепринятыми. В то же время следует иметь в виду, что для протекания реакции требуется щелочная среда. В условиях опыта она создаётся введением избытка щёлочи при осаждении гидроксида меди(II), к взвеси которого и добавляют альдегид.

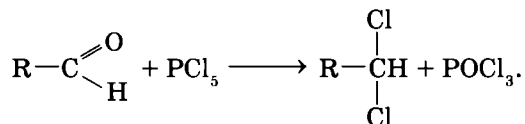
Кетоны окисляются с большим трудом, они не дают качественных реакций, характерных для альдегидов. Ацетон реагирует лишь с концентрированным горячим подкисленным раствором перманганата калия, постепенно превращаясь в уксусную кислоту и углекислый газ. При этом происходит разрыв связи $C-C$ в молекуле ацетона.



г) Альдегиды и кетоны сгорают с образованием углекислого газа и воды:



4. Альдегиды и кетоны взаимодействуют с пентахлоридом фосфора, образуя дихлоралканы:



5. Формальдегид реагирует с фенолом с образованием фенолформальдегидных смол.

Карбоновые кислоты



Карбоновые кислоты — производные углеводородов, которые содержат в своём составе *карбоксильную группу* — COOH .

По числу карбоксильных групп в молекуле различают *монокарбоновые* (одна группа — COOH), *дикарбоновые* (две группы — COOH) и т.д. кислоты. В зависимости от структуры углеводородного радикала кислоты могут быть предельными и непредельными алифатическими, ароматическими (табл. 16.1). Систематические названия кислот получают от корневого названия углеводорода добавлением окончания *-овая кислота* для монокарбоновых кислот и *-диовая кислота* для дикарбоновых. Предельные монокарбоновые кислоты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Таблица 16.1

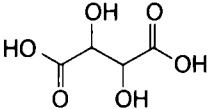
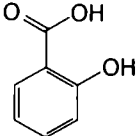
Некоторые карбоновые кислоты и их производные

Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название соли и сложного эфира
ПРЕДЕЛЬНЫЕ			
HCOOH	Муравьиная	Метановая	Формиат
CH_3COOH	Уксусная	Этановая	Ацетат

Окончание таблицы

Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название соли и сложного эфира
C_2H_5COOH	Пропионовая	Пропановая	Пропионат
C_3H_7COOH	Масляная	Бутановая	Бутират
C_4H_9COOH	Валериановая	Пentanовая	Валерат
$C_{15}H_{31}COOH$	Пальмитиновая	Гексадекановая	Пальмитат*
$C_{17}H_{35}COOH$	Стеариновая	Октадекановая	Стеарат*
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ			
$CH_2=CH-COOH$	Акриловая	Пропеновая	Акрилат
$C_{17}H_{33}COOH$	Олеиновая	цис-Октадецен-9-овая	Олеат*
$C_{17}H_{31}COOH$	Линолевая	цис,цис-Октадекадиен-9,12-диовая	Линолеат*
АРОМАТИЧЕСКИЕ			
C_6H_5COOH	Бензойная	Бензойная	Бензоат
ДИКАРБОНОВЫЕ			
$H_2C_2O_4$	Щавелевая	Этандиовая	Оксалат
$HOOCCH_2COOH$	Малоновая	Пропандиовая	Малонат
$HOOC(CH_2)_2COOH$	Янтарная	Бутандиовая	Сукцинаты
$HOOC(CH_2)_3COOH$	Глутаровая	Пентандиовая	Глутарат
$HOOC(CH_2)_4COOH$	Адипиновая	Гександиовая	Адипинат
ГИДРОКСИКИСЛОТЫ			
$CH_3CH(OH)COOH$	Молочная	2-гидроксипропановая кислота	Лактат

Окончание таблицы

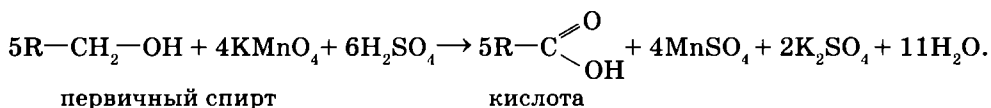
Формула кислоты	Тривиальное название	Систематическое название	Название соли и сложного эфира
	Винная	2,3-дигидроксибутановая кислота	Тартрат
	Салициловая	2-гидроксибензойная кислота	Салицилат

* ИХ ОСТАТКИ ВХОДЯТ В СОСТАВ ЖИРОВ

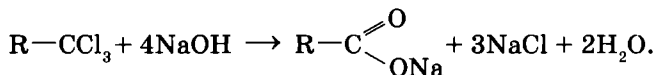
Низшие кислоты ($C_1—C_3$) — бесцветные жидкости, обладают резким едким запахом, с водой смешиваются в любых соотношениях. Уже масляная кислота имеет ограниченную растворимость, а высшие кислоты (например, пальмитиновая, стеариновая) — твёрдые воскообразные вещества, нерастворимые в воде.

Способы получения

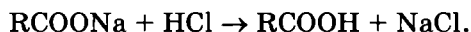
1. *Окисление альдегидов и первичных спиртов подкисленным раствором перманганата калия (см. также окисление альдегидов — качественные реакции):*



2. Гидролиз галогензамещённых углеводов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода:

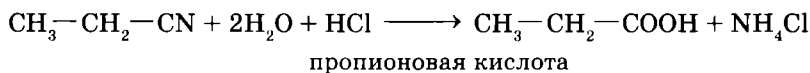
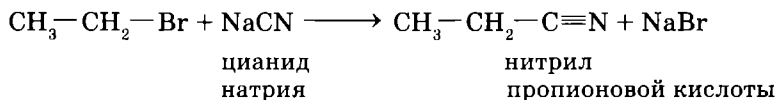


В результате этой реакции образуется соль карбоновой кислоты, которая может быть превращена в кислоту действием сильной минеральной кислоты (HCl):

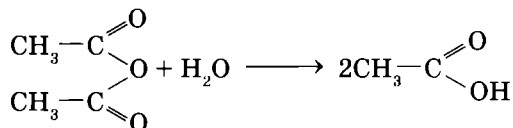


3. Гидролиз функциональных производных кислот — нитрилов и ангидридов.

а) использование нитрилов позволяет нарастить углеродную цепь на один атом:

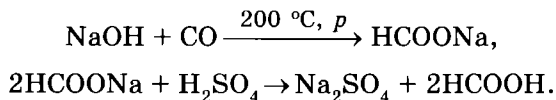


б) гидролиз уксусного ангидрида:

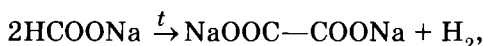


4. Окисление алкенов и алкинов горячим подкисленным раствором перманганата калия.

5. Простейшие карбоновые кислоты имеют специфические способы получения. Так, муравьиную кислоту в промышленности получают из угарного газа:

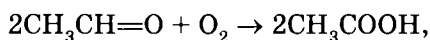


Нагреванием формиата натрия удаётся получить оксалат натрия:

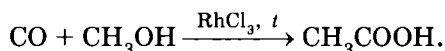


который действием кислоты (например, HCl) переводят в щавелевую кислоту.

Уксусную кислоту можно получить из бутана (см. тему «Алканы»), окислением ацетальдегида кислородом воздуха на марганцевом катализаторе:



а также по реакции карбонилирования — внедрения (присоединения) угарного газа CO в молекулу метанола. Данный способ производства уксусной кислоты в настоящее время очень распространён:



Пищевую уксусную кислоту получают окислением этилового спирта кислородом воздуха под действием особых микроорганизмов:



Бензойная кислота образуется при окислении толуола подкисленным раствором перманганата калия (см. тему «Арены»).

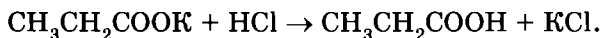


Химические свойства

1. Карбоновые кислоты — слабые электролиты. Равновесие реакции диссоциации смещено влево:

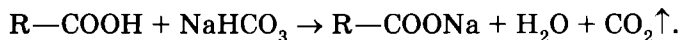
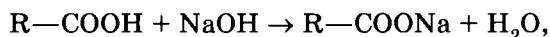
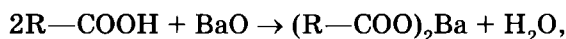
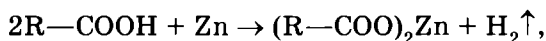


Сильные минеральные кислоты вытесняют их из солей:

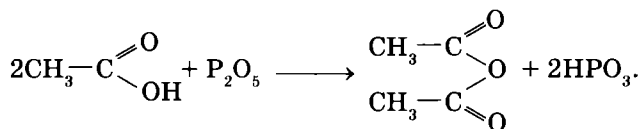


Введение в молекулу карбоновой кислоты электроноакцепторных заместителей (например, атомов галогена) приводит к повышению кислотных свойств.

Карбоновые кислоты проявляют все свойства кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот:



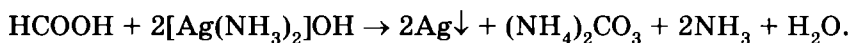
2. Под действием водоотнимающих средств карбоновые кислоты теряют воду, превращаясь в ангидриды:



Ангидриды низших кислот — жидкости с острым запахом. При действии воды они превращаются в исходную кислоту.

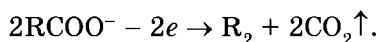
3. Кислоты и ангидриды кислот вступают в реакцию этерификации со спиртами. При этом образуются сложные эфиры. Карбоновые кислоты с фенолами не реагируют, сложные эфиры фенолов получают из спирта и хлорангидрида кислоты.

4. Окисление. Карбоновые кислоты помимо муравьиной и щавелевой не окисляются раствором перманганата калия. Муравьиная кислота может быть окислена даже аммиачным раствором оксида серебра:

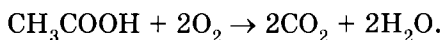


С гидроксидом меди(II) муравьиная кислота без нагревания образует формиат $(\text{HCOO})_2\text{Cu}$, а при нагревании окисляется до углекислого газа.

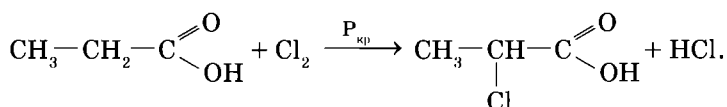
Окисление карбоксилат-ионов при электролизе растворов солей карбоновых кислот приводит к выделению углекислого газа и образованию алкана или арена:



Продуктами полного сгорания карбоновых кислот являются углекислый газ и вода:

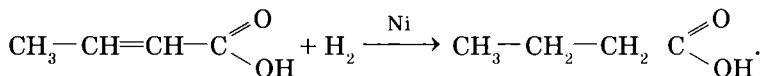


5. *Галогенирование* карбоновых кислот в присутствии красного фосфора протекает по атому углерода, расположенному рядом с карбоксильной группой (в α -положении). Так получают α -галогензамещённые кислоты:

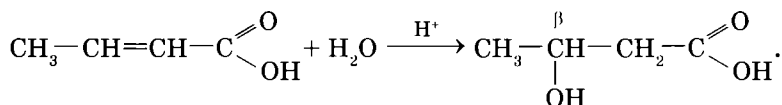


Эта реакция часто используется в качестве промежуточной стадии в синтезе α -аминокислот.

6. Непредельные карбоновые кислоты способны к реакциям присоединения по двойной связи, а также к реакциям полимеризации:



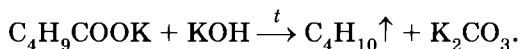
Присоединение галогеноводородов и воды к непредельным кислотам происходит против правила Марковникова.



β -гидроксикислота

7. Восстановление до первичных спиртов обычными восстановителями не происходит. При действии сильных восстановителей (LiAlH_4) на производные карбоновых кислот образуются спирты.

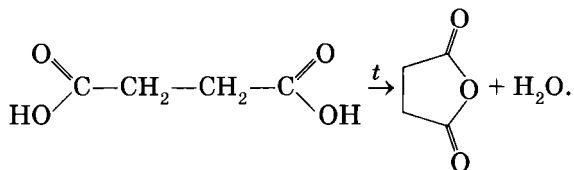
8. *Декарбоксилирование*. При сплавлении солей карбоновых кислот со щелочами происходит разрыв связи $\text{C}-\text{C}$ в углеродном скелете кислоты и отщепление карбоксильной группы:



Прокаливание кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот приводит к образованию кетона и карбоната металла.

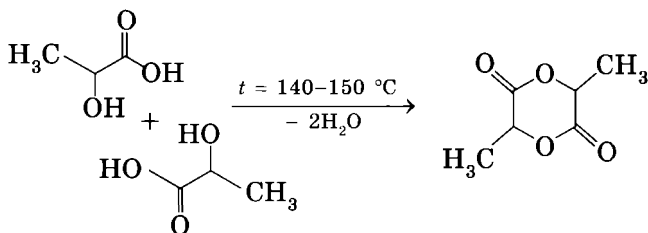
Продукт декарбоксилирования *дикарбоновых* кислот зависит от взаимного расположения карбоксильных групп. Щавелевая и мало-

новая кислоты легко декарбоксилируются при нагревании. Янтарная и адипиновая при нагревании отщепляют молекулу воды и образуют устойчивые пяти- и шестичленные циклические ангидриды:

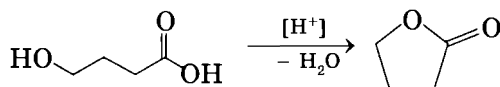


Оксикислоты, или гидроксикислоты, содержат одновременно с карбоксильной группой одну или несколько гидроксильных групп и поэтому вступают в реакцию этерификации сами с собой.

1) α-оксикислоты (группы —ОН и —СООН у соседних атомов) при нагревании образуют циклические сложные диэфиры — лактиды:



2) γ- и δ-оксикислоты (группы разделены тремя или четырьмя атомами углерода) при нагревании вступают во внутримолекулярную этерификацию, образуя устойчивые пяти- и шестичленные циклические сложные эфиры — лактоны:

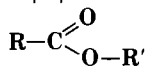


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Реакции внутримолекулярной и межмолекулярной конденсации (образование лактонов, лактидов, циклических дипептидов) являются ключевыми для понимания химии гетероциклических соединений и биополимеров (белков, полиэфиров). Устойчивость образующегося цикла (обычно пяти- или шестичленного) определяет направление реакции при нагревании.

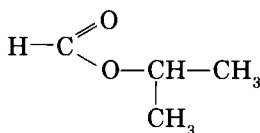
Сложные эфиры

Сложные эфиры — производные карбоновых кислот, в молекулах которых атом водорода в карбоксильной группе замещён на углеводородный радикал. Общая формула, сложных эфиров

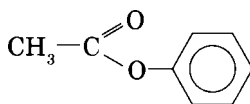


где R и R' — углеводородные радикалы (R также может быть атомом водорода).

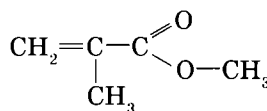
Названия сложных эфиров производят от названий кислоты и углеводородного радикала, заместившего водород. В качестве корня используют название кислоты с окончанием *-ат*, в виде приставки приводят название радикала.



изопропилформиат

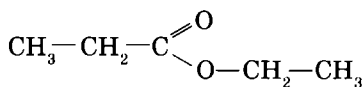


фенилацетат

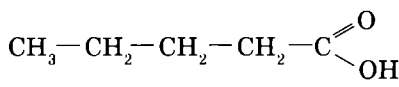


метил(2-метил)акрилат

Сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом атомов углерода:



этилпропионат

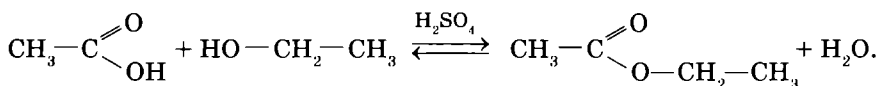


пентановая кислота

Физические свойства. Сложные эфиры низших кислот и спиртов — бесцветные летучие жидкости с характерным приятным запахом, малорастворимые в воде. Они имеют более низкие температуры кипения, чем соответствующие кислоты.

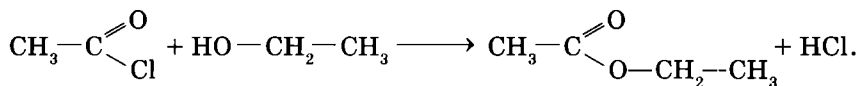
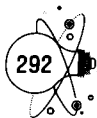
Способы получения

1. Взаимодействие спиртов и кислот (*реакция этерификации*):



В реакции этерификации минеральная кислота играет роль катализатора. Для того чтобы сместить равновесие вправо, из реакционной смеси удаляют отгонкой тот из продуктов (или воду, или эфир), температура кипения которого ниже.

2. Реакция хлорангидридов карбоновых кислот со спиртами или алкоголями щелочных металлов:

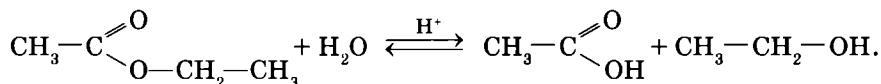


3. Взаимодействие солей карбоновых кислот с галогеналканами:

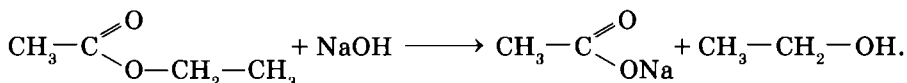


Химические свойства

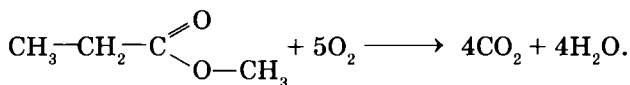
1. *Гидролиз* под действием воды — реакция, обратная реакции этерификации:



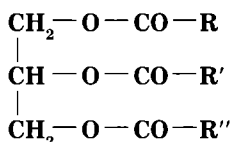
Для того чтобы гидролиз протекал необратимо, его проводят в присутствии щёлочи (щелочной гидролиз):



2. *Горение* сложных эфиров:



Жиры (триглицериды) — сложные эфиры, образованные трёхатомным спиртом глицерином и высшими карбоновыми кислотами:



где R, R', R'' — радикалы высших жирных кислот.

Жиры нерастворимы в воде и хорошо растворимы в органических растворителях. Жидкие жиры называют маслами. В состав растительных масел входят глицериды ненасыщенных кислот.

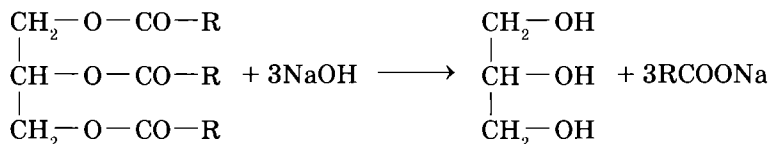


ВАЖНО ЗНАТЬ!

В основном в состав жиров входят три кислоты — предельные пальмитиновая ($\text{R} = \text{C}_{15}\text{H}_{31}$) и стеариновая ($\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{35}$), а также непредельная олеиновая кислота ($\text{R} = \text{C}_{17}\text{H}_{33}$).

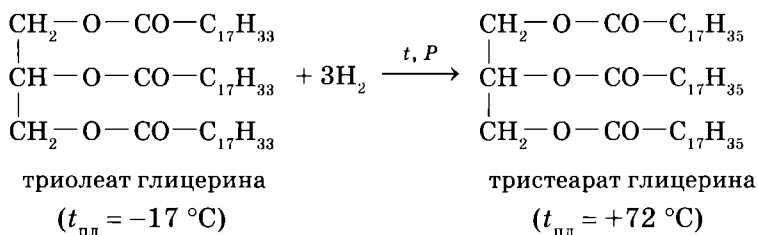
Химические свойства

1. *Гидролиз* жиров происходит под действием воды в кислой (обратимо) щелочной (необратимо, *омыление*) среде:



При щелочном гидролизе образуются соли высших жирных кислот, называемые *мылами*.

2. *Гидрогенизация* жиров — присоединение водорода к остаткам непредельных кислот, входящим в состав жиров. При этом жиры из жидких превращаются в твёрдые.



Гидрогенизацией растительного масла получают продукт, из которого изготавливают маргарин.

Углеводы

Углеводы — природные органические соединения, условно имеющие формулу $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ($m, n \geq 3$).

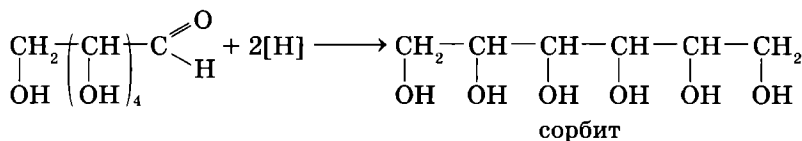
Углеводы подразделяют на три группы.

Моносахариды (глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, рибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, дезоксирибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$, галактоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) — углеводы, которые не способны гидролизоваться с образованием более простых углеводов.

Молекулы **дисахаридов** (сахароза, лактоза, мальтоза и целлобиоза, все имеют формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) дают при гидролизе два моносахарида, а молекулы олигосахаридов — несколько (три — **трисахариды** и т.д.).

Полисахариды (крахмал, целлюлоза, гликоген — все имеют формулу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$) — это природные высокомолекулярные вещества, состоящие из большого числа остатков моносахаридов. Они гидролизуются с образованием большого числа моно- и олигосахаридов.

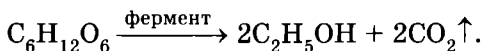
Молекулы моносахаридов могут существовать в линейной и циклических формах. В линейной форме глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ представляет собой альдегидоспирт с пятью гидроксильными группами:



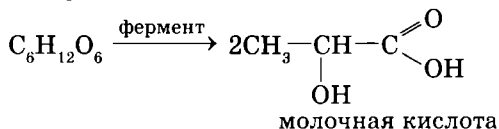
2. Подобно многоатомным спиртам, глюкоза даёт синее окрашивание с гидроксидом меди(II) (качественная реакция на многоатомные спирты), а также способна образовывать простые и сложные эфиры.

3. *Брожение* — процесс расщепления молекул глюкозы под действием различных микроорганизмов.

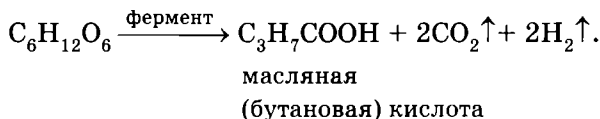
а) спиртовое брожение:



б) молочнокислородное брожение:

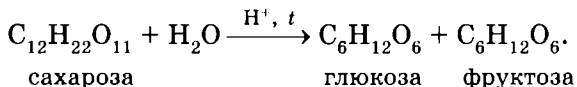


в) маслянокислородное брожение:



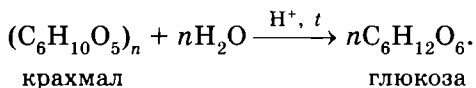
Изомером глюкозы является фруктовый сахар — фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Она представляет собой кетоспирт. Фруктоза — белое кристаллическое вещество со сладким вкусом, хорошо растворимое в воде. В отличие от глюкозы, она не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.

Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (свекольный или тростниковый сахар) — дисахарид, образованный остатками глюкозы и фруктозы. Это белое кристаллическое вещество, сладкое на вкус, хорошо растворимое в воде. Гидролиз сахарозы в кислой среде приводит к образованию свободных глюкозы и фруктозы:



Сахароза реагирует с гидроксидом кальция с образованием нерастворимого в воде вещества — *сахарата кальция*. В этой реакции сахароза ведёт себя как многоатомный спирт. Также она даёт ярко-синее окрашивание при реакции с осадком гидроксида меди(II). Сахароза не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, так как не содержит альдегидной группы.

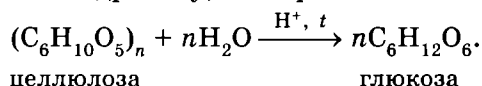
Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — это белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он постепенно набухает, при нагревании образует вязкий раствор (*клейстер*). Гидролиз крахмала приводит к образованию глюкозы:





Процесс гидролиза крахмала протекает ступенчато. Сначала макромолекулы разрываются в нескольких местах и образуются *декстрины* — цепочки из нескольких десятков звеньев глюкозы; затем декстрины распадаются до дисахарида *мальтозы*. На последнем этапе мальтоза гидролизруется с образованием глюкозы.

Целлюлоза (клетчатка) $(C_6H_{10}O_5)_n$ состоит из линейных цепей, содержащих остатки глюкозы. В чистом виде это белый порошок, нерастворимый в воде, не образующий при нагревании клейстер. Целлюлоза труднее подвергается гидролизу, чем крахмал:



Процесс гидролиза целлюлозы протекает с образованием дисахарида целлобиозы, который, в свою очередь, распадается до глюкозы.

В отличие от крахмала, который гораздо легче гидролизуется, для целлюлозы характерно образование сложных эфиров с азотной и уксусной кислотами.



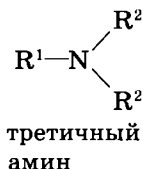
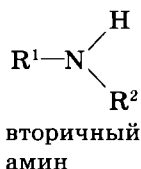
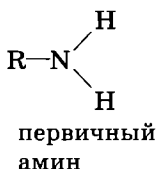
Крахмал и целлюлоза не вступают в реакцию «серебряного зеркала».

Глава 17. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

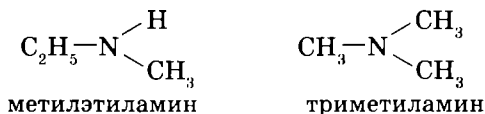
АМИНЫ



По числу радикалов, связанных с азотом, различают первичные, вторичные и третичные амины. Известны также соли четвертичных аммониевых оснований:



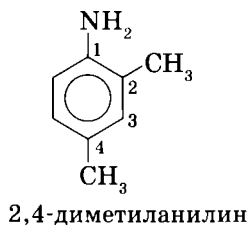
Названия аминов обычно строят, рассматривая их как продукты замещения атомов водорода в аммиаке. Заместители перечисляют в алфавитном порядке перед словом *амин*; если имеются одинаковые заместители, используют приставки *ди-* и *три-*:



Названия первичных аминов можно построить, исходя из названия соответствующего алкана и указав положение аминогруппы цифрой, соответствующей номеру углеродного атома, при котором находится группа:



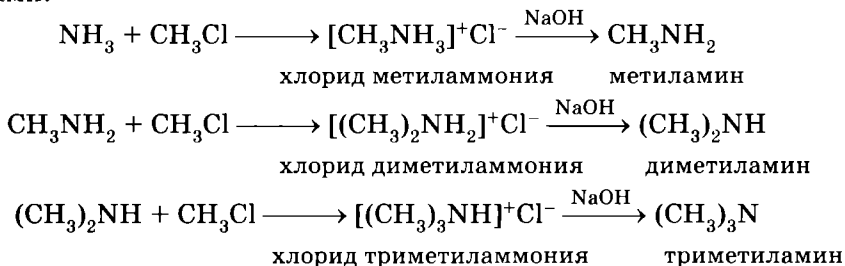
Простейший ароматический амин (фениламин) называют *анилином*, и названия его гомологов производят от этого корня:



Физические свойства. Низшие амины (метиламин, диметиламин, триметиламин, этиламин) при комнатной температуре — газы с резким неприятным запахом, хорошо растворимые в воде. Между молекулами амина и воды в растворе образуются водородные связи. Ароматические амины (анилин) в воде малорастворимы. Анилин представляет собой бесцветную, ядовитую, неприятно пахнущую жидкость.

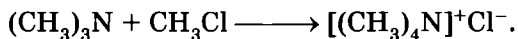
Способы получения

1. Алкилирование аммиака и аминов путём нагревания с галогеналканами:





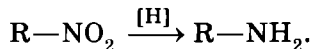
При действии на триметиламин хлорметаном образуется соль четвертичного аммониевого основания:



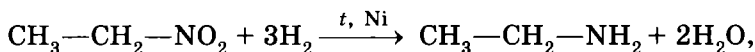
хлорид тетраметиламмония

Это — белые, растворимые в воде кристаллы, напоминающие соли аммония.

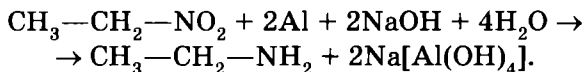
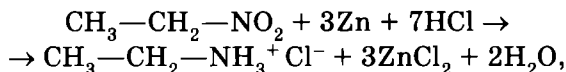
2. Первичные амины можно получить восстановлением нитросоединений:



В качестве восстановителя можно использовать как газообразный водород (реакция проходит при нагревании на катализаторе):

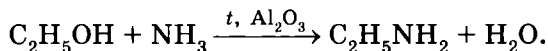


так и водород в момент выделения. Его получают, проводя в растворе реакцию между нитросоединением, активным металлом и кислотой (железо, цинк, алюминий с соляной кислотой) или щёлочью (цинк, алюминий со щёлочью) (реакция Зинина):



В кислой среде образуются соли алкиламмония, которые переводят в амин действием щелочей.

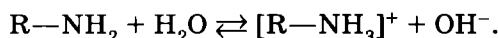
3. Амины можно получить аминированием спиртов при высокой температуре на оксиде алюминия:



Химические свойства

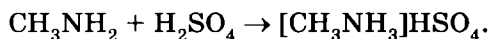
1. *Основные свойства.* Алифатические амины — более сильные основания, чем аммиак, поскольку предельные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота.

Водные растворы аминов имеют щелочную среду:

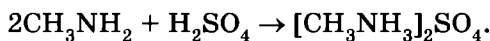


Они окрашивают фенолфталеин в малиновый цвет.

Амины, подобно аммиаку, реагируют с кислотами, образуя соли:



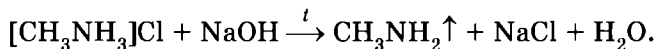
гидросульфат метиламмония



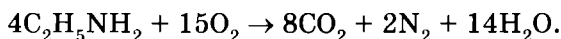
сульфат метиламмония

Ароматические амины — более слабые основания, чем аммиак. Анилин малорастворим в воде, его водный раствор не изменяет окраску индикаторов.

Соли аминов — твёрдые вещества, хорошо растворимые в воде. Щёлочи, как более сильные основания, вытесняют из них амины:

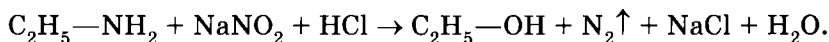


2. Горение аминов приводит к образованию углекислого газа, азота и воды:

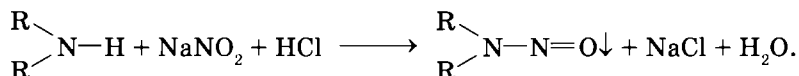


3. Реакции алифатических аминов с азотистой кислотой позволяют установить тип амина.

а) Первичные алифатические амины превращаются в первичные спирты с выделением азота под действием нитритов в кислой среде:

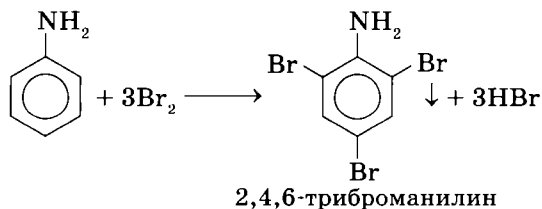


б) Вторичные амины в этой реакции дают нерастворимые в воде жидкие или твёрдые нитрозосоединения жёлтого цвета:



в) Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют.

4. Ароматические амины вступают в реакции замещения в ароматическом ядре. Аминогруппа, будучи ориентантом первого рода, направляет заместители в *орто*- и *пара*-положения. Реакции замещения происходят гораздо легче, чем в случае бензола. Так, при реакции анилина с бромной водой выпадает белый осадок 2,4,6-триброманилина. Это — *качественная реакция* на анилин:



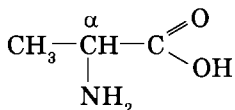
В отличие от алифатических аминов, анилин легко окисляется под действием различных окислителей. Так, при действии хлорной извести CaOCl_2 раствор анилина приобретает интенсивно-фиолетовую окраску. Эта реакция также является *качественной* на анилин.

Аминокислоты

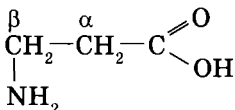


Аминокислоты — органические бифункциональные соединения, в состав которых входят карбоксильная группа $-\text{COOH}$ и аминогруппа $-\text{NH}_2$.

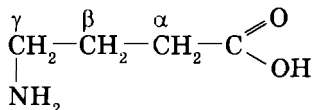
В зависимости от взаимного расположения обеих функциональных групп различают α -, β -, γ -аминокислоты и т.д.



α -аминопропионовая
кислота (аланин)



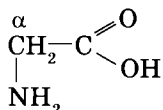
β -аминопропионовая
кислота



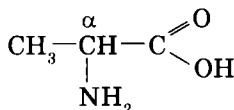
γ -аминомасляная кислота

Греческая буква обозначает удалённость атома углерода, при котором находится аминогруппа, от карбоксильной группы $-\text{COOH}$. В состав природных соединений входят только α -аминокислоты. Природные белки образованы остатками 19 α -аминокислот и пролина, в котором азот входит в состав группы NH , а не NH_2 .

Простейшие из природных аминокислот — глицин и аланин:

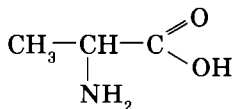


глицин

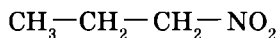


аланин

Предельные аминокислоты изомерны нитроалканам с тем же числом атомов углерода:



α -аминопропионовая кислота



1-нитропропан

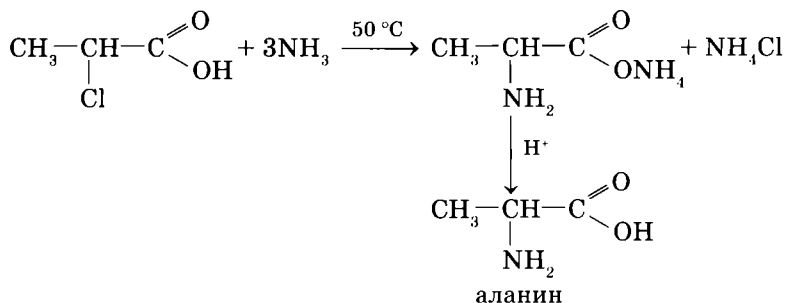
Аминокислоты — твёрдые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. В твёрдом виде и в растворе существуют в виде биполярных ионов, например:



Многие аминокислоты имеют сладкий вкус.

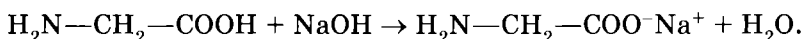
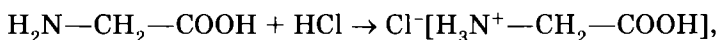
Способы получения

1. Гидролиз пептидов (см. тему «Белки»).
2. Реакция аммиака с α -галогензамещёнными кислотами.

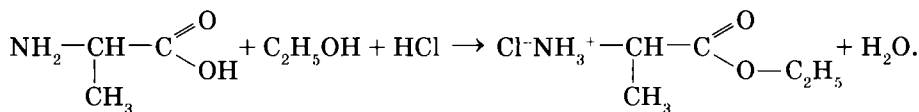


Химические свойства

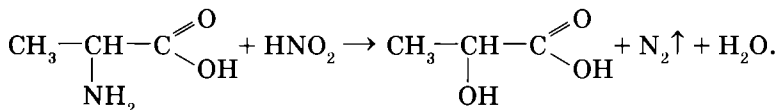
1. Аминокислоты — амфотерные соединения. Они реагируют как с кислотами, так и с основаниями, образуя соли:



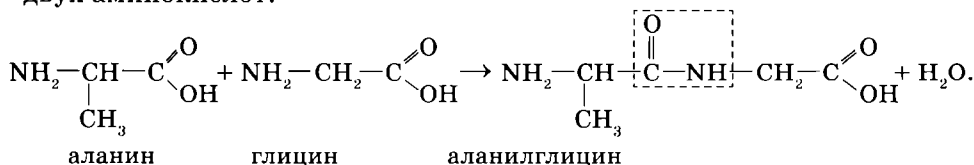
2. Аминокислоты реагируют со спиртами в присутствии газообразного хлороводорода, давая соль сложного эфира:



3. Подобно первичным аминам, они вступают в реакцию с азотистой кислотой:



4. Образование пептидов. При взаимодействии двух аминокислот в специальных условиях образуется *дипептид*, состоящий из остатков двух аминокислот:

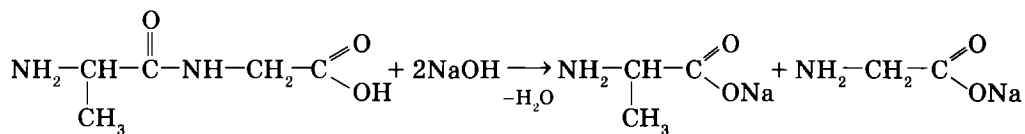


ВАЖНО ЗНАТЬ!

Группу атомов $-\text{CO}-\text{NH}-$ (выделена пунктиром) называют *пептидной связью*.

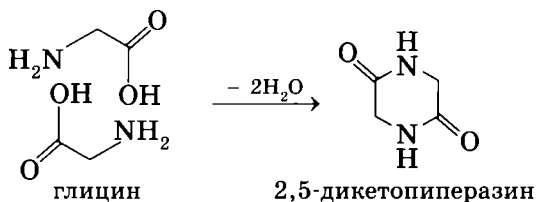
Дальнейшая конденсация аминокислот приводит к полипептиду. На одном его конце располагается карбоксильная группа —COOH , а на другом конце — аминогруппа —NH_2 .

Пептиды способны *гидролизоваться* под действием концентрированных растворов кислот и оснований при сильном нагревании (кипячении). В результате щелочного гидролиза образуются соли аминокислот:



Гидролиз пептидов может быть *полным*, когда пептид полностью разлагается на составляющие его аминокислоты, и *частичным*, когда происходит расщепление не всех пептидных связей.

5. Образование циклических дипептидов (дикетопиперазинов). При нагревании α -аминокислот две молекулы реагируют друг с другом с образованием устойчивого шестичленного циклического диамида:



Белки

Белки — природные полипептиды с высокими значениями молекулярной массы (от 10 000 до нескольких миллионов).

Белки входят в состав всех живых организмов. Ферменты — биологические катализаторы обмена веществ в живых организмах — также относятся к белковым веществам.

Химические свойства

1. При нагревании белков или при действии растворителей происходит *денатурация белков* — разрушение вторичной и третичной структур с сохранением первичной структуры. Примеры денатурации белков — образование сгустка при прокисании молока, изменения, происходящие в яичном белке или мясе при варке.

2. *Гидролиз* белков — разрушение первичной структуры в кислом или щелочном растворе с образованием свободных аминокислот.

3. Качественные реакции на белки.

а) *Биуретовая реакция* — фиолетовое окрашивание при действии на гидроксид меди(II). Биуретовую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.

б) *Ксантопротеиновая реакция* — появление жёлтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Таблица 17.1

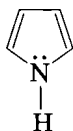
Некоторые α-аминокислоты $\text{HN}_2\text{—CH(R)—COOH}$

Тривиальное название	Обозначение	—R	Молекулярная формула
Глицин	Gly (G)	—H	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
Аланин	Ala (A)	— CH_3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$
Цистеин	Cys (C)	— $\text{CH}_2\text{—SH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{SNO}_2$
Серин	Ser (S)	— $\text{CH}_2\text{—OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$
Фенилаланин	Phe (F)	— $\text{CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$
Тирозин	Tyr (Y)	— $\text{CH}_2\text{—}n\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OH}$	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$
Лизин	Lys (K)	— $(\text{CH}_2)_4\text{—NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
Глутаминовая кислота	Glu (E)	— $(\text{CH}_2)_2\text{—COOH}$	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$

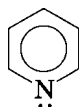
Гетероциклические соединения

Азотсодержащие гетероциклические соединения — органические соединения, в составе которых имеются циклы, включающие в себя атомы азота.

Примерами могут служить пиррол и пиридин — пятичленный и шестичленный ароматические гетероциклы с одним атомом азота.



пиррол

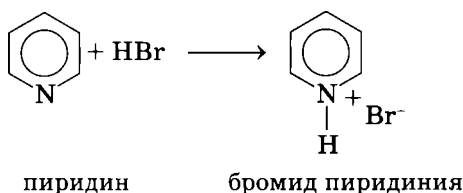


пиридин

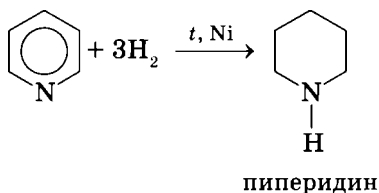
По своему электронному строению пиридин напоминает бензол. Все атомы углерода и атом азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Шесть электронов, находящихся на негибридных орбиталях, образуют π -электронную стабильную ароматическую систему. Из трёх гибридных орбиталей атома азота две вступают в образование σ -связей C—N, а третья содержит неподелённую пару электронов.

Пиридин — это бесцветная жидкость с характерным неприятным запахом, с водой смешивается в любых отношениях.

Пиридин — более слабое основание, чем алифатические амины. При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются соли *пиридиния*:



Подобно бензолу, пиридин способен вступать в реакции электрофильного замещения. При *гидрировании* пиридина образуется насыщенное гетероциклическое соединение *пиперидин*:



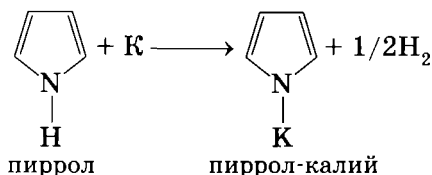
Реакции электрофильного замещения. Атом азота, как сильный акцептор, дезактивирует кольцо. Поэтому реакции замещения протекают в жёстких условиях (труднее, чем у бензола) и идут преимущественно в β -положение (положение 3).

Пиррол — это пятичленный гетероцикл, содержащий один атом азота. Его формула — $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$. Молекула представляет собой плоский пятиугольный цикл, состоящий из четырёх атомов углерода и одного атома азота. Каждый атом углерода связан с одним атомом водорода, а атом азота — также с одним атомом водорода.

Пиррол является ароматическим соединением. Его ароматическая система образуется за счёт четырёх π -электронов от двух двойных связей C=C и неподелённой электронной пары атома азота (два электрона). Поскольку электронная пара азота вовлечена в создание ароматической системы, она становится недоступной для присоединения протона.

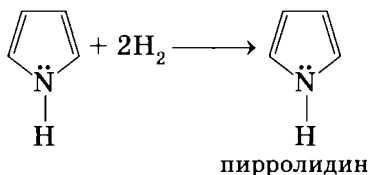
Химические свойства пиррола

1. *Слабые кислотные свойства.* Из-за участия электронной пары азота в ароматической системе протон при атоме азота становится подвижным. Поэтому пиррол, в отличие от аминов, проявляет очень слабые кислотные свойства и может реагировать, например, с металлическим калием:



2. *Реакции электрофильного замещения.* Пиррол — π-избыточная система, поэтому он очень легко, даже легче бензола, вступает в реакции замещения (галогенирование, нитрование). Замещение преимущественно идёт в α-положение (положения 2 и 5).

3. *Реакции присоединения.* При каталитическом гидрировании (восстановлении) ароматическая система разрушается, и пиррол превращается в насыщенный гетероцикл — пирролидин.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

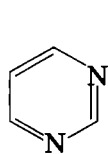
Пиррольное кольцо входит в состав гемоглобина и хлорофилла. Пиридиновое кольцо является структурным фрагментом никотиновой кислоты (витамин PP) и некоторых лекарственных препаратов.

Глава 18. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

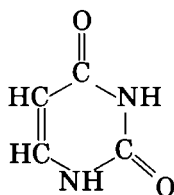
Нуклеиновые кислоты (от лат. *nucleus* — ядро) — это высокомолекулярные органические соединения, биополимеры, обеспечивающие хранение, передачу из поколения в поколение и реализацию генетической информации. Нуклеиновые кислоты наряду с белками являются важнейшими биополимерами живых организмов. Существует два основных типа нуклеиновых кислот: дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) и рибонуклеиновая кислота (РНК).

Строение нуклеиновых кислот. Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты являются полимерами, мономерными звеньями которых служат нуклеотиды. Каждый нуклеотид состоит из трёх структурных компонентов, соединённых вместе. Азотистое основание + моносахарид (пентоза) + остаток фосфорной кислоты (см. схему 18.1).

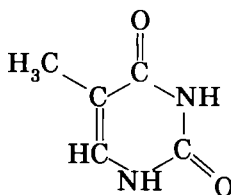
Азотистое основание — это гетероциклическое соединение, производное пиридина или пурина. Причём урацил встречается только в РНК, а тимин только в ДНК.



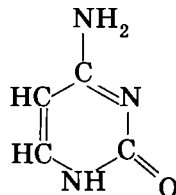
пиридин



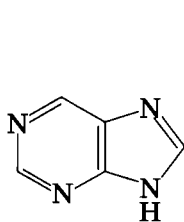
урацил



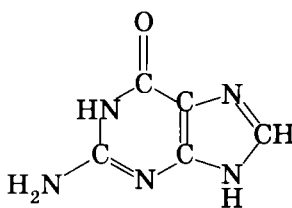
тимин



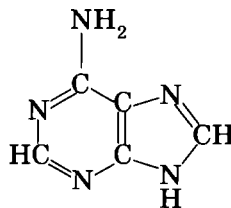
цитозин



пурин



гуанин

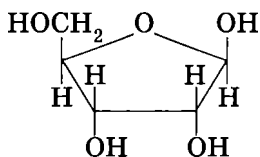
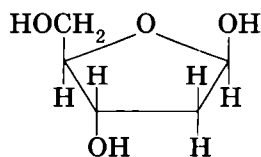


аденин

Моносахарид (пентоза) — это пятиуглеродный сахар в циклической форме.

В РНК это рибоза.

В ДНК это дезоксирибоза (отличается от рибозы отсутствием гидроксильной группы во втором положении):

рибоза ($C_5H_{10}O_5$)дезоксирибоза ($C_5H_{10}O_4$)

Остаток фосфорной кислоты придаёт нуклеотидам и всей молекуле кислотные свойства.

Соединение азотистого основания с пентозой (углеводом) образует нуклеозид. Присоединение к нуклеозиду остатка фосфорной кислоты даёт нуклеотид.

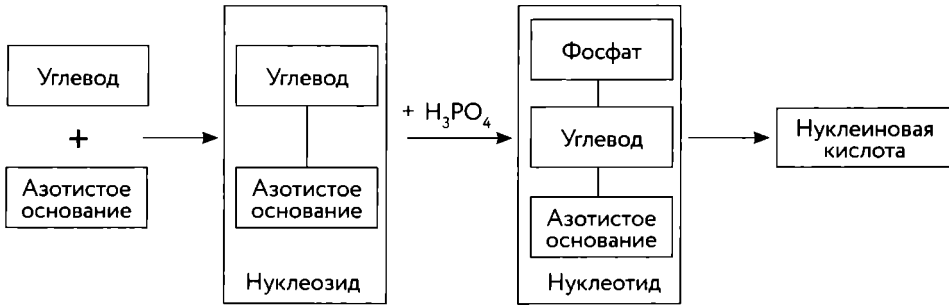


Схема 18.1. Структура нуклеиновых кислот

Образование полинуклеотидной цепи. Нуклеотиды соединяются друг с другом в длинные полимерные цепи. Связь образуется между остатком фосфорной кислоты одного нуклеотида и гидроксильной группой у третьего атома углерода пентозы другого нуклеотида. Эта связь называется фосфодиэфирной связью. В результате образуется сахаро-фосфатный остов цепи, который является регулярным и одинаковым по всей длине молекулы. Азотистые основания выступают в роли боковых групп, и их последовательность уникальна для каждой молекулы нуклеиновой кислоты. Именно эта последовательность и кодирует генетическую информацию.

Структура ДНК. Принцип комплементарности. Молекула ДНК в живых организмах, как правило, состоит из двух полинуклеотидных цепей, закрученных друг относительно друга в двойную спираль. Цепи этой спирали удерживаются вместе водородными связями, которые образуются между азотистыми основаниями по строго определённого правила — принципу комплементарности:

Аденин (А) всегда образует две водородные связи с тимином (Т).

Гуанин (Г) всегда образует три водородные связи с цитозином (Ц).

Пары А=Т и Г≡Ц называют комплементарными парами. Из этого принципа следует, что последовательность нуклеотидов в одной цепи однозначно определяет последовательность в другой. Две цепи в спирали являются антипараллельными.

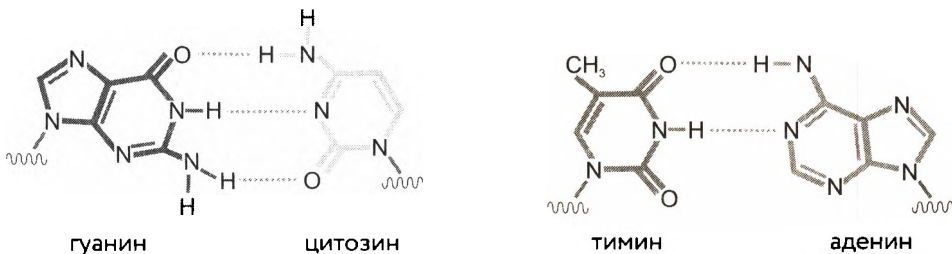
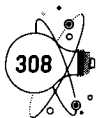


Рис. 18.1. Структура ДНК



Структура и типы РНК. Молекулы РНК, в отличие от ДНК, обычно состоят из одной полинуклеотидной цепи и значительно короче. В РНК вместо тимина (Т) присутствует урацил (У), который комплементарен аденину (А).

Существует несколько типов РНК, выполняющих разные функции:

1. Информационная (матричная) РНК (иРНК) — переносит информацию о структуре белка от ДНК к месту синтеза белка (рибосомам).

2. Транспортная РНК (тРНК) — доставляет аминокислоты к рибосомам для синтеза белка.

3. Рибосомная РНК (рРНК) — входит в состав рибосом и участвует в процессе трансляции.



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Центральная догма молекулярной биологии описывает основной поток генетической информации в клетке:

ДНК (репликация) → РНК (транскрипция) → белок (трансляция).

Нуклеиновые кислоты являются материальной основой наследственности и изменчивости.

Глава 19. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)

Высокомолекулярными соединениями (ВМС), или полимерами, называют вещества, молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся структурных звеньев, соединённых химическими связями. Молекулярная масса полимеров может достигать от нескольких тысяч до многих миллионов.

Мономер — низкомолекулярное вещество, из которого синтезируется полимер.

Структурное (мономерное) звено — повторяющаяся группа атомов в макромолекуле.

Степень полимеризации (n) — число структурных звеньев в макромолекуле.

Общую формулу полимера можно записать как $(-A-)_n$, где A — структурное звено, а n — степень полимеризации.

Классификация полимеров. ВМС классифицируют по разным признакам, таким как происхождение, строение и термические свойства.

По происхождению

Природные (биополимеры): белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, целлюлоза, натуральный каучук.

Искусственные: получают химической модификацией природных полимеров (например, ацетатное волокно из целлюлозы).

Синтетические: получают синтезом из низкомолекулярных веществ (мономеров) — полиэтилен, полипропилен, капрон.

По строению макромолекулы

Макромолекулы линейных полимеров представляют собой длинные неразветвлённые цепи (например, полиэтилен низкого давления).

Макромолекулы разветвлённых полимеров имеют боковые ответвления (например, полиэтилен высокого давления).

Макромолекулы пространственных (сетчатых) полимеров соединены друг с другом химическими «мостиками», образуя трёхмерную сетку (например, вулканизированный каучук, фенолформальдегидные смолы).

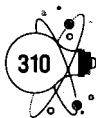
По термическим свойствам различают термопластичные и термореактивные.

Термопластичными называют полимеры, которые при нагревании размягчаются и плавятся, а при охлаждении снова затвердевают. Этот процесс является обратимым и может повторяться многократно без существенного изменения химического строения полимера. Термопласты состоят из линейных или разветвлённых макромолекул, которые не связаны друг с другом прочными химическими связями.

Термореактивными называют полимеры, которые при первом нагревании размягчаются, но затем в результате протекания химических реакций необратимо затвердевают, образуя жёсткую пространственную сетку. Повторное нагревание не приводит к размягчению, а лишь к термической деструкции материала, т.е. разрушению. При нагревании исходные полимеры или мономеры (часто в присутствии отвердителя) дополнительно связываются и между макромолекулами образуются многочисленные поперечные химические связи («сшивки»). В результате формируется пространственная (сетчатая) структура.

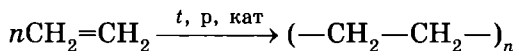
Способы получения полимеров. Существует два основных механизма образования макромолекул: полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация — это процесс образования полимера путём последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи без

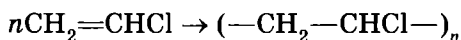


выделения побочных низкомолекулярных продуктов. В реакцию полимеризации вступают мономеры, содержащие кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$) или способные к раскрытию цикла.

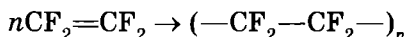
этилен $\rightarrow$ полиэтилен



винилхлорид $\rightarrow$ поливинилхлорид (ПВХ)



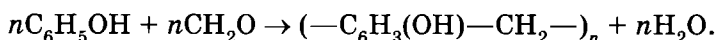
тетрафторэтилен $\rightarrow$ политетрафторэтилен (тефлон)



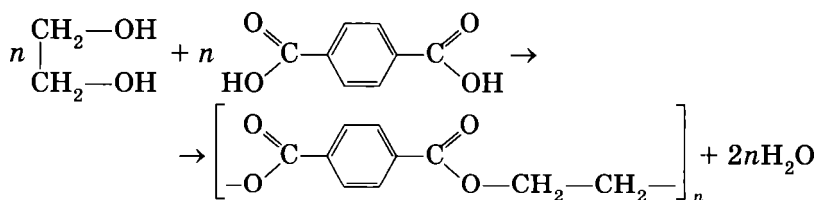
Сополимеризация — это совместная полимеризация двух или более различных мономеров. Продукт такой реакции называется сополимером. Примером являются бутадиен-стирольные каучуки.

Поликонденсация — это процесс образования полимера, который сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов (чаще всего воды, а также аммиака, хлороводорода и др.). В реакцию поликонденсации вступают мономеры, содержащие не менее двух функциональных групп, способных реагировать друг с другом.

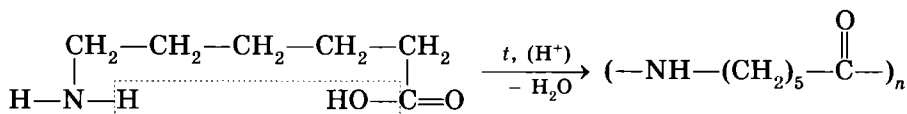
Синтез фенолформальдегидной смолы — реакция между фенолом и формальдегидом:



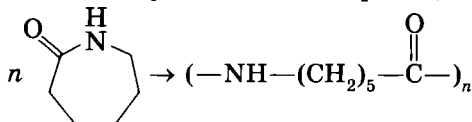
Синтез полиэфиров (например, лавсана) — реакция между дикарбоновой кислотой и двухатомным спиртом.



Синтез полиамидов (например, капрона) — реакция между аминокислотами или между диамином и дикарбоновой кислотой.



Капрон также можно получить и полимеризацией капролактама



Отдельные типы ВМС. Полиэтилен ($(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$) один из самых распространённых пластиков. Используется для производства плёнок, труб, тары, изоляции.

Полипропилен ($(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$) прочный термостойкий полимер. Применяется в машиностроении, для производства волокон, труб, медицинских изделий.

Полистирол ($(-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-)_n$) используется для производства одноразовой посуды, упаковки, теплоизоляционных материалов (пенопласт).

Каучуки — эластичные полимеры, из которых путём вулканизации, т.е. нагревания с серой, получают резину. Вулканизация «сшивает» линейные молекулы каучука в пространственную сетку, придавая материалу прочность и упругость.

Волокна — полимеры линейного строения, пригодные для изготовления нитей, тканей.

Искусственные волокна — ацетатное, вискозное (на основе целлюлозы).

Синтетические волокна — капрон, нейлон (полиамидные), лавсан (полиэфирное).



ВАЖНО ЗНАТЬ!

Свойства полимера кардинально отличаются от свойств мономера, из которого он получен. Физические свойства ВМС (гибкость, прочность, эластичность, термопластичность) определяются не только химическим составом, но и длиной, строением и взаимным расположением макромолекул.

► ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Тип соли, примеры	Тип гидролиза	Уравнения диссоциации и гидролиза	Среда раствора
Образована сильной кислотой и сильным основанием 1) K_2SO_4 2) $BaCl_2$	Не гидролизуется	1) $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$ 2) $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$	Нейтральная (pH = 7)
Образована слабой кислотой и сильным основанием 1) CH_3COONa 2) K_2CO_3	По аниону (остатку слабой кислоты), обратимый	1) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ $CH_3COO^- + HON \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$ $CH_3COONa + HON \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$ 2) $K_2CO_3 \rightarrow 2K^+ + CO_3^{2-}$ $CO_3^{2-} + HON \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ (первая ступень) $K_2CO_3 + HON \rightleftharpoons KHCO_3 + KOH$	Щелочная (pH > 7)
Образована сильной кислотой и слабым основанием 1) $MgSO_4$ 2) $FeCl_3$	По катиону (остатку слабого основания), обратимый	1) $MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$ $Mg^{2+} + HON \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+$ (первая ступень) $2MgSO_4 + 2HON \rightleftharpoons (MgOH)_2SO_4 + H_2SO_4$ 2) $FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$ $Fe^{3+} + HON \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ (первая ступень) $FeCl_3 + HON \rightleftharpoons Fe(OH)Cl_2 + HCl$	Кислотная (pH < 7)

Тип соли, примеры	Тип гидролиза	Уравнения диссоциации и гидролиза	Среда раствора
Образована слабой кислотой и слабым основанием. 1) Нерастворима, FeS 2) Растворима, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 3) Разлагается водой	1) Гидролиза нет 2) По катиону и аниону, обратимый 3) По катиону и аниону, необратимый	1) — 2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-}$ $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^-$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{HON} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 3) $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{HON} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{S} \uparrow$	1) Раствор не образуется 2) Слабокислотная или слабощелочная 3) Раствор не образуется

Приложение 2. ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИНЕРТНЫМ АНОДОМ

Вещества	Процесс на катоде (восстановление)
Щёлочи и растворимые соли металлов, стоящих в ряду напряжений от Li до Mn	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
Соли металлов, стоящих в ряду напряжений правее водорода	$\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$
Соли металлов, стоящих в ряду напряжений от Zn до Pb	Одновременно $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$ $\text{M}^{n+} + ne \rightarrow \text{M}$
Сильные кислоты	$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
Вещества	Процесс на аноде (окисление)
Растворимые соли — SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , кислоты — H_2SO_4 , HNO_3	$2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$
Соли и кислоты Hal^- ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	$2\text{Hal}^- - 2e \rightarrow \text{Hal}_2$
Соли RCOO^-	$2\text{RCOO}^- - 2e \rightarrow \text{R}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$
Щёлочи	$4\text{OH}^- - 4e \rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$

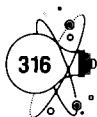
Приложение 3. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ ИОНЫ

Ион	Реактив	Признак качественной реакции
H^+	Лакмус Метилоранж Na_2CO_3	Красный цвет раствора Красный цвет раствора Выделение газа — CO_2
Li^+		Окрашивание пламени в красный цвет
Na^+		Окрашивание пламени в жёлтый цвет
K^+		Окрашивание пламени в фиолетовый цвет
NH_4^+	КОН, нагревание	Выделение газа с резким запахом — NH_3
Ca^{2+}		Окрашивание пламени в кирпично-красный цвет
Ba^{2+}	H_2SO_4	Окрашивание пламени в жёлто-зелёный цвет Белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в кислотах
Al^{3+}	КОН NH_3	Белый осадок $Al(OH)_3$, растворимый в избытке щёлочи Белый осадок $Al(OH)_3$, нерастворимый в избытке NH_3
Cu^{2+}	NH_3	Голубой осадок $Cu(OH)_2$, в избытке аммиака — ярко-синий раствор $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Fe^{2+}	Красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$	Синий осадок $KFeFe(CN)_6$
Fe^{3+}	Жёлтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$	Синий осадок $KFeFe(CN)_6$
Ag^+	HCl	Белый творожистый осадок $AgCl$, нерастворимый в кислотах, но растворимый в растворе NH_3
OH^-	Лакмус Метилоранж Фенолфталеин	Синий цвет раствора Жёлтый цвет раствора Малиновый цвет раствора
Cl^-	$AgNO_3$	Белый творожистый осадок $AgCl$, нерастворимый в кислотах, но растворимый в растворе NH_3
Br^-	$AgNO_3$	Бледно-жёлтый творожистый осадок $AgBr$, нерастворимый в кислотах
I^-	$AgNO_3$	Жёлтый творожистый осадок AgI , нерастворимый в кислотах

Ион	Реактив	Признак качественной реакции
S^{2-}	$Pb(NO_3)_2$	Чёрный осадок PbS , нерастворимый в кислотах
SO_3^{2-}	HCl	Выделение газа с резким запахом SO_2 , обесцвечивающего раствор $KMnO_4$
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	Белый осадок $BaSO_4$, нерастворимый в кислотах
CO_3^{2-}	HCl	Выделение газа без запаха CO_2 , не обесцвечивающего раствор $KMnO_4$

Приложение 4. СПОСОБЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГАЗОВ

Формула газа	Способ идентификации, качественная реакция
H_2	Сгорает с характерным хлопком
O_2	Поддерживает горение
O_3	Вызывает посинение иодкрахмальной бумаги: $O_3 + 2KI + H_2O = I_2 + O_2 + 2KOH$
CO_2	Вызывает помутнение известковой воды: $CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$ Не обесцвечивает раствор $KMnO_4$
SO_2	Вызывает помутнение известковой воды: $SO_2 + Ca(OH)_2 = CaSO_3 \downarrow + H_2O$ Обесцвечивает раствор $KMnO_4$: $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$
H_2S	Неприятный запах тухлых яиц. Чёрный осадок с раствором нитрата свинца: $H_2S + Pb(NO_3)_2 = PbS \downarrow + 2HNO_3$
Cl_2	Резкий запах. Вызывает посинение иодкрахмальной бумаги: $Cl_2 + 2KI = I_2 + 2KCl$
NH_3	Очень резкий запах. Окрашивает лакмус в синий цвет
HCl	Резкий запах. Окрашивает лакмус в красный цвет
NO_2	Имеет бурый цвет
C_2H_4	Обесцвечивает бромную воду: $C_2H_4 + Br_2 = C_2H_4Br_2$



Формула газа	Способ идентификации, качественная реакция
C_2H_2	Обесцвечивает бромную воду: $C_2H_2 + 2Br_2 = C_2H_2Br_4$ Даёт осадок с аммиачным раствором оксида серебра: $C_2H_2 + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} C_2Ag_2\downarrow + H_2O$

Приложение 5. ХАРАКТЕРНЫЕ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СООТВЕТСТВУЮЩИЕ ИМ ВЕЩЕСТВА

Элемент	Характерные степени окисления	Примеры веществ
Неметаллы		
H	-1 0 +1	LiH, NaH H_2 CH_4 , NH_3 , H_2O , HCl
F	-1 0	HF, CaF_2 , SF_6 F_2
Cl	-1 0 +1 +3 +4 +5 +7	HCl, KCl, $CaCl_2$ Cl_2 Cl_2O , HClO, NaClO Cl_2O_3 , $HClO_2$, $NaClO_2$ ClO_2 $HClO_3$, $KClO_3$ $HClO_4$, $KClO_4$
O	-2 -1 0 +2	CaO , H_2O , SO_3 , HNO_3 H_2O_2 , Na_2O_2 , BaO_2 O_2 , O_3 OF_2
S	-2 -1 0 +4 +6	H_2S , FeS, Na_2S FeS_2 S_8 SO_2 , H_2SO_3 , Na_2SO_3 , $NaHSO_3$, SF_4 SO_3 , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaHSO_4$, SF_6
N	-3 -2 -1 0 +1	NH_3 , NH_4Cl , Li_3N N_2H_4 NH_2OH N_2 N_2O

Элемент	Характерные степени окисления	Примеры веществ
	+2 +3 +4 +5	NO N ₂ O ₃ , HNO ₂ , NaNO ₂ NO ₂ , N ₂ O ₄ N ₂ O ₅ , HNO ₃ , NaNO ₃ , Mg(NO ₃) ₂
P	-3 0 +1 +3 +5	PH ₃ , Ca ₃ P ₂ P ₄ , P H ₃ PO ₂ , NaH ₂ PO ₂ P ₄ O ₆ (P ₂ O ₃), H ₃ PO ₃ , Na ₂ HPO ₃ , PCl ₃ P ₄ O ₁₀ (P ₂ O ₅), H ₃ PO ₄ , NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , HPO ₃ , H ₄ P ₂ O ₇ , PCl ₅
C	-4 -3 -2 -1 0 +1 +2 +3 +4	CH ₄ , Al ₄ C ₃ C ₂ H ₆ C ₂ H ₄ , CH ₃ OH C ₂ H ₂ , CaC ₂ C, CH ₂ O, CH ₂ Cl ₂ R—CH=O CO, HCOOH, CHCl ₃ R—COOH, H ₂ C ₂ O ₄ CO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , CCl ₄
Si	-4 0 +4	Mg ₂ Si Si SiO ₂ , Na ₂ SiO ₃
Металлы главных подгрупп		
Na	0 +1	Na NaOH, NaCl
K	0 +1	K KOH, KNO ₃
Mg	0 +2	Mg MgO, Mg(OH) ₂ , MgCl ₂
Ca	0 +2	Ca CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃
Ba	0 +2	Ba BaO, Ba(OH) ₂ , BaSO ₄
Al	0 +3	Al Al ₂ O ₃ , Al(OH) ₃ , AlCl ₃



Элемент	Характерные степени окисления	Примеры веществ
Переходные металлы		
Cr	0 +2 +3 +6	Cr Cr(OH) ₂ , CrCl ₂ Cr ₂ O ₃ , Cr(OH) ₃ , K ₃ [Cr(OH) ₆], CrCl ₃ CrO ₃ , K ₂ CrO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇
Mn	0 +2 +4 +6 +7	Mn MnO, Mn(OH) ₂ , MnSO ₄ MnO ₂ K ₂ MnO ₄ Mn ₂ O ₇ , KMnO ₄
Fe	0 +2 +3 +6	Fe FeO, Fe(OH) ₂ , FeSO ₄ , K ₄ [Fe(CN) ₆] Fe ₂ O ₃ , Fe(OH) ₃ , FeCl ₃ , K ₃ [Fe(CN) ₆] K ₂ FeO ₄ , BaFeO ₄
Co	0 +2 +3	Co CoO, Co(OH) ₂ , CoCl ₂ Co ₂ O ₃ , Co(OH) ₃ , Co(NO ₃) ₃
Ni	0 +2 +3	Ni NiO, Ni(OH) ₂ , NiSO ₄ Ni ₂ O ₃
Zn	0 +2	Zn ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnCl ₂ , [Zn(NH ₃) ₄]Cl ₂ , K ₂ [Zn(OH) ₄]
Cu	0 +1 +2	Cu Cu ₂ O, CuCl, [Cu(NH ₃) ₂]Cl CuO, Cu(OH) ₂ , CuSO ₄ , [Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂ , H ₂ [CuCl ₄]
Ag	0 +1	Ag Ag ₂ O, AgCl, AgNO ₃ , [Ag(NH ₃) ₂]OH

Приложение 6. РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Простое вещество	Реакция	Изменение степени окисления
Cl ₂	Cl ₂ + 2KOH(хол. р-р) = KCl + KClO + H ₂ O	$2\text{Cl}^0 \begin{cases} \nearrow \text{Cl}^{+1} \\ \searrow \text{Cl}^{-1} \end{cases}$

Простое вещество	Реакция	Изменение степени окисления
	$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH}(\text{гор. p-p}) = 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{хол. p-p}) = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6\text{Cl}^0 \begin{cases} \rightarrow \text{Cl}^{+5} \\ \rightarrow 5\text{Cl}^{-1} \end{cases}$ $2\text{Cl}^0 \begin{cases} \rightarrow \text{Cl}^{+1} \\ \rightarrow \text{Cl}^{-1} \end{cases}$
Br_2	$3\text{Br}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$6\text{Br}^0 \begin{cases} \rightarrow \text{Br}^{+5} \\ \rightarrow 5\text{Br}^{-1} \end{cases}$
I_2	$3\text{I}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$6\text{I}^0 \begin{cases} \rightarrow \text{I}^{+5} \\ \rightarrow 5\text{I}^{-1} \end{cases}$
S	$3\text{S} + 6\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{S}^0 \begin{cases} \rightarrow \text{S}^{+4} \\ \rightarrow 2\text{S}^{-2} \end{cases}$
P	$4\text{P} + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3 + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$	$4\text{P}^0 \begin{cases} \rightarrow 3\text{P}^{+1} \\ \rightarrow \text{P}^{-3} \end{cases}$
Сложное вещество	Реакция	Изменение степени окисления
H_2O_2 Na_2O_2	$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$	$2\text{O}^{-1} \begin{cases} \rightarrow \text{O}^0 \\ \rightarrow \text{O}^{-2} \end{cases}$
KClO_3	$4\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$	$4\text{Cl}^{+5} \begin{cases} \rightarrow 3\text{Cl}^{+7} \\ \rightarrow \text{Cl}^{-1} \end{cases}$
ClO_2	$2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{HClO}_3$ $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{Cl}^{+4} \begin{cases} \rightarrow \text{Cl}^{+5} \\ \rightarrow \text{Cl}^{+3} \end{cases}$
NO_2	$2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{N}^{+4} \begin{cases} \rightarrow \text{N}^{+5} \\ \rightarrow \text{N}^{+3} \end{cases}$
H_3PO_3	$4\text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{t} \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$	$4\text{P}^{+3} \begin{cases} \rightarrow 3\text{P}^{+5} \\ \rightarrow \text{P}^{-3} \end{cases}$



Окончание таблицы

Сложное вещество	Реакция	Изменение степени окисления
H_3PO_2	$2\text{H}_3\text{PO}_2 \xrightarrow{t} \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$	$2\text{P}^{+1} \begin{cases} \nearrow \text{P}^{+5} \\ \searrow \text{P}^{-3} \end{cases}$
K_2MnO_4	$3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH}$	$3\text{Mn}^{+6} \begin{cases} \nearrow 2\text{Mn}^{+7} \\ \searrow \text{Mn}^{+4} \end{cases}$

Приложение 7. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВ

Формула газа	Способ получения	
	в лаборатории	в промышленности
H_2	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб}) = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$ $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2\uparrow$ $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\uparrow$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t, \text{кат}} \text{CO} + 3\text{H}_2$
O_2	$2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2\uparrow$ $2\text{KClO}_3 \xrightarrow{t} 2\text{KCl} + 3\text{O}_2\uparrow$ $2\text{BaO}_2 \xrightarrow{t} 2\text{BaO} + \text{O}_2\uparrow$	Перегонка жидкого воздуха
O_3	$3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} 2\text{O}_3$	$3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{эл. разряд}} 2\text{O}_3$
CO_2	$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$
CO	$\text{HCOOH} \xrightarrow{t, \text{H}_2\text{SO}_4} \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + \text{C} \xrightarrow{t} 2\text{CO}$
CH_4	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \text{CH}_4\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Основной компонент природного газа
Cl_2	$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{H}_2\uparrow + \text{Cl}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$
HCl	$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) \xrightarrow{t} \text{HCl}\uparrow + \text{NaHSO}_4$	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$
H_2S	$\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$	—

Окончание таблицы

Формула газа	Способ получения	
	в лаборатории	в промышленности
SO ₂	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 8\text{SO}_2 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
N ₂	$\text{NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{N}_2\uparrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	Перегонка жидкого воздуха
NH ₃	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{t} \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{кат}]{t, P} 2\text{NH}_3$
NO	$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{разб}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{кат}]{t, \text{кат}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
NO ₂	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3(\text{конц}) = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

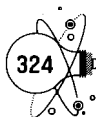
Приложение 8. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещество	Реактив	Признак, уравнение реакции
Этилен C ₂ H ₄	Бромная вода Раствор KMnO ₄	Обесцвечивание: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ Обесцвечивание: $3\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{KOH}$
Ацетилен C ₂ H ₂	Бромная вода Аммиачный раствор Ag ₂ O	Обесцвечивание: $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ Белый осадок: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C}_2\text{Ag}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
Этиленгликоль C ₂ H ₄ (OH) ₂ , глицерин C ₃ H ₅ (OH) ₃	Свежеосаждённый Cu(OH) ₂	Ярко-синий раствор
Фенол C ₆ H ₅ OH	Бромная вода FeCl ₃	Белый хлопьевидный осадок: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}\downarrow + 3\text{HBr}$ Фиолетовое окрашивание

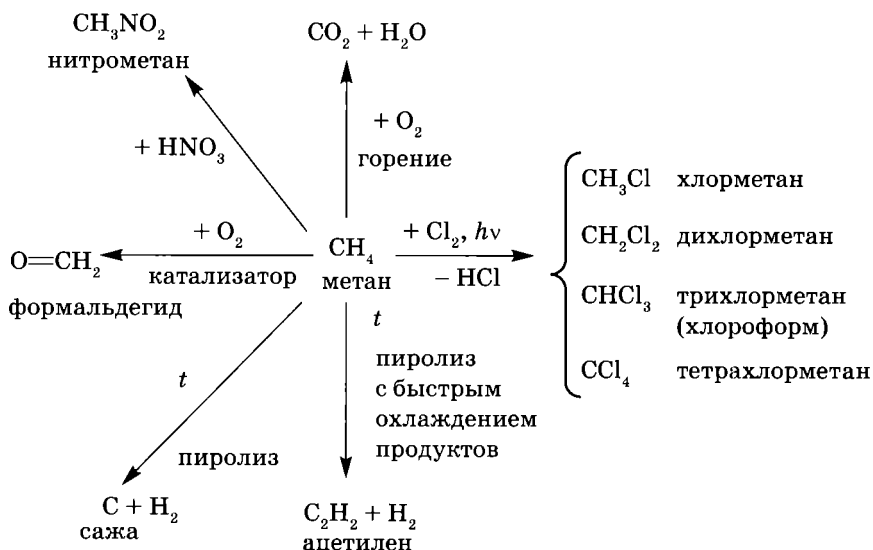
Вещество	Реактив	Признак, уравнение реакции
Альдегид RCH=O	Аммиачный раствор Ag_2O Свежеосаждённый Cu(OH)_2	«Серебряное зеркало»: $\text{RCHO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{RCOOH} + 2\text{Ag}\downarrow$ Красный осадок: $\text{RCHO} + 2\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + \text{RCOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$
Муравьиная кислота HCOOH	Лакмус Сода Na_2CO_3 Аммиачный раствор Ag_2O	Красный цвет раствора Выделение газа: $2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{HCOONa} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ «Серебряное зеркало»: $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{CO}_2 + 2\text{Ag}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
Карбоновая кислота RCOOH	Лакмус Сода Na_2CO_3	Красный цвет раствора Выделение газа: $2\text{RCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{RCOONa} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Аммиачный раствор Ag_2O Свежеосаждённый Cu(OH)_2	«Серебряное зеркало»: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + 2\text{Ag}\downarrow$ Ярко-синее окрашивание, при нагревании — красный осадок: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{t}$ $\xrightarrow{t} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	I_2	Синее окрашивание
Амин $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$	Лакмус Фенолфталеин	Синее окрашивание Малиновое окрашивание
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Бромная вода Хлорная известь CaOCl_2	Белый хлопьевидный осадок: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 3\text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{NH}_2\downarrow + 3\text{HBr}$ Фиолетовое окрашивание
Белок	Cu(OH)_2 HNO_3	Фиолетовое окрашивание Жёлтое окрашивание

Приложение 9. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭТАНА, ЭТИЛЕНА, АЦЕТИЛЕНА И БЕНЗОЛА

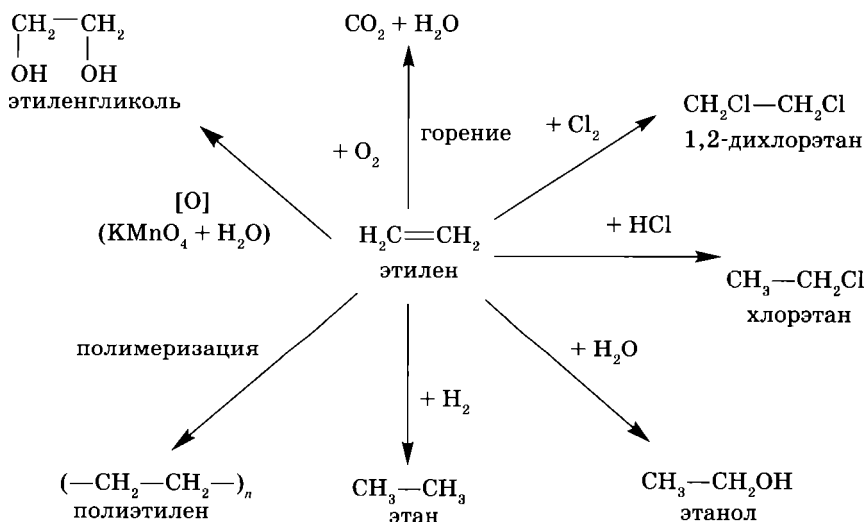
	Этан C_2H_6	Этилен C_2H_4	Ацетилен C_2H_2	Бензол C_6H_6
Класс соединений	алкан	алкен	алкин	арен
Тип гибридизации атомов углерода	sp^3	sp^2	sp	sp^2
Кратность связи C—C	1	2	3	1,5
Длина связи C—C, нм	0,154	0,133	0,120	0,140
Отношение к бромной воде	Не обесцвечивает	Обесцвечивает	Обесцвечивает	Не обесцвечивает
Отношение к подкисленному раствору $KMnO_4$	Не обесцвечивает	Обесцвечивает	Обесцвечивает	Не обесцвечивает
Взаимодействие с H_2O	—	$C_2H_4 + H^+ + H_2O \xrightarrow{H^+} C_2H_5OH$	$C_2H_2 + Hg^{2+} + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3CHO$	—
Взаимодействие с H_2	—	$C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{t, Ni} C_2H_6$	$C_2H_2 + 2H_2 \xrightarrow{t, Ni} C_2H_6$	$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{t, Ni} C_6H_{12}$
Взаимодействие с Cl_2 и Br_2	На свету	В темноте	В темноте	На свету (только с Cl_2) или в присутствии катализатора
Характерный тип реакций	Замещение	Присоединение	Присоединение	Замещение
Характерный механизм реакций	Радикальный	Ионный		



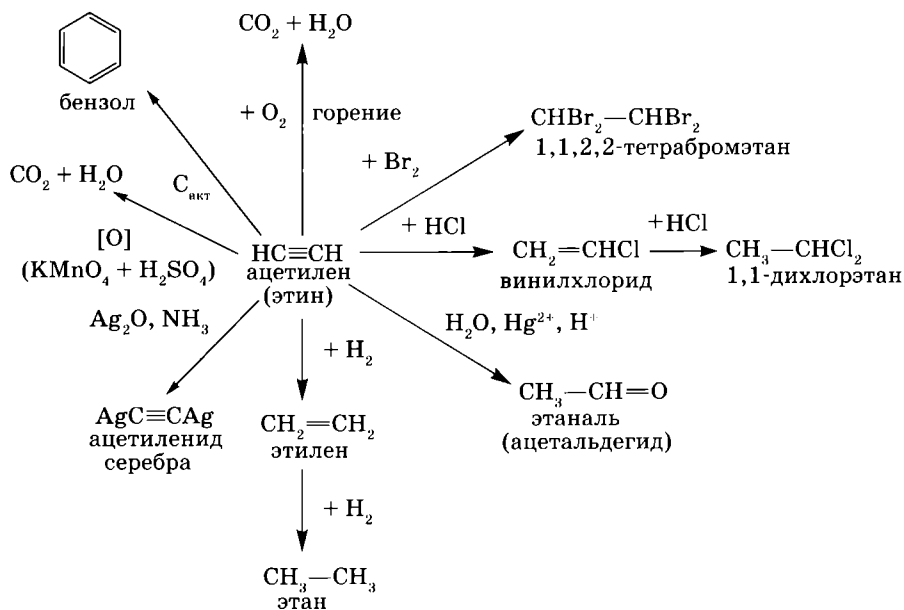
Приложение 10. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАНА



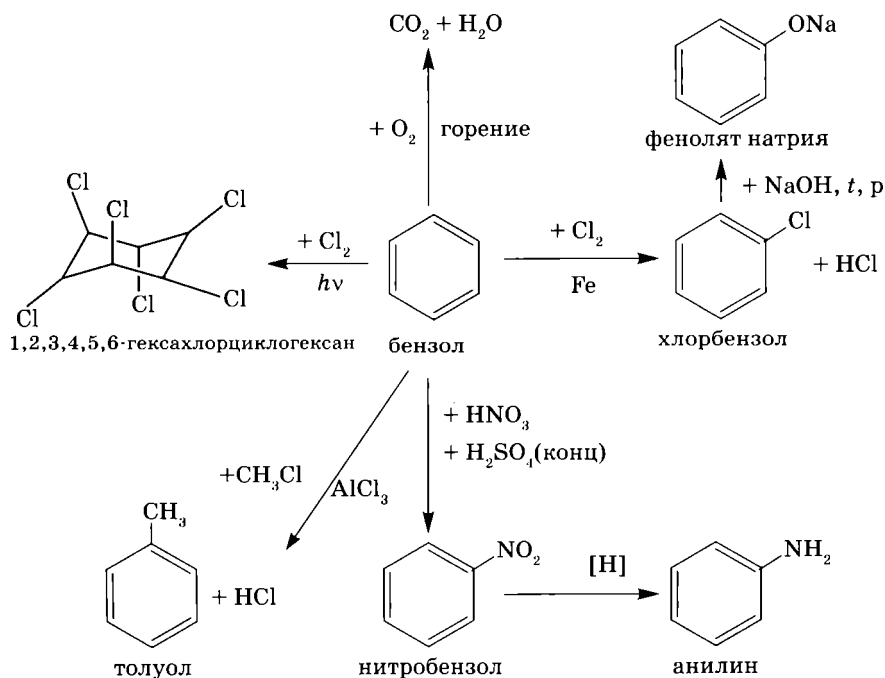
Приложение 11. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИЛЕНА



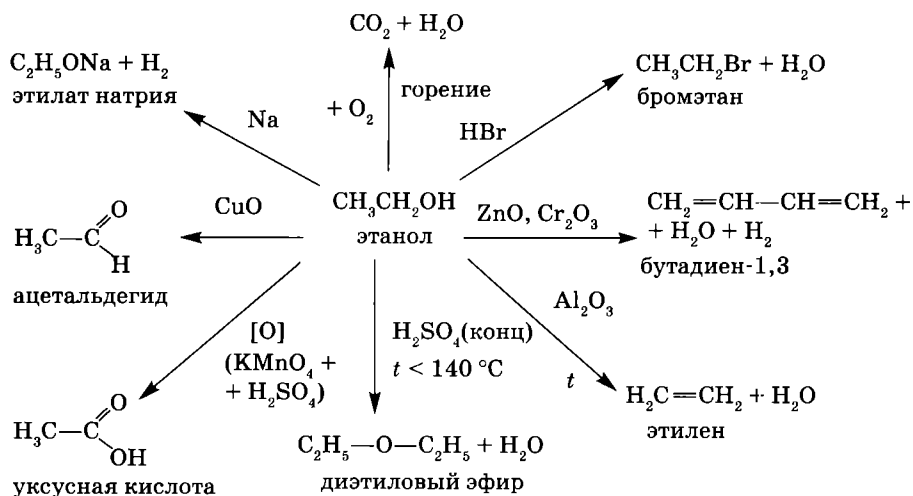
Приложение 12. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТИЛЕНА



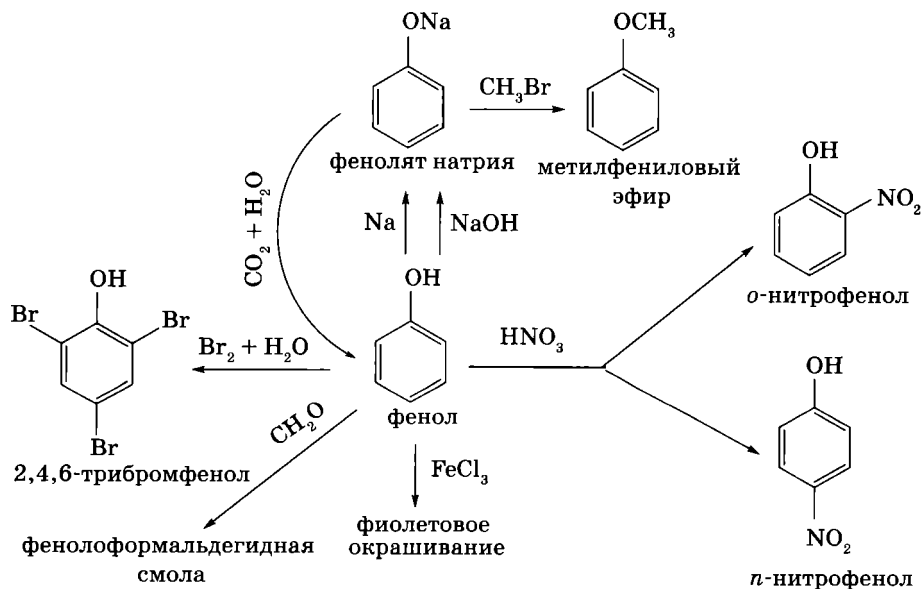
Приложение 13. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕНЗОЛА



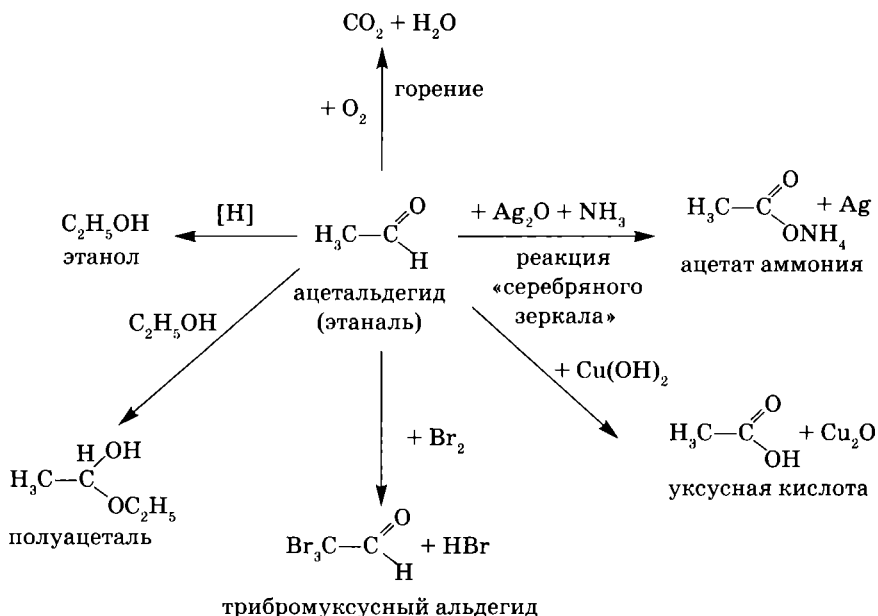
Приложение 14. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТАНОЛА



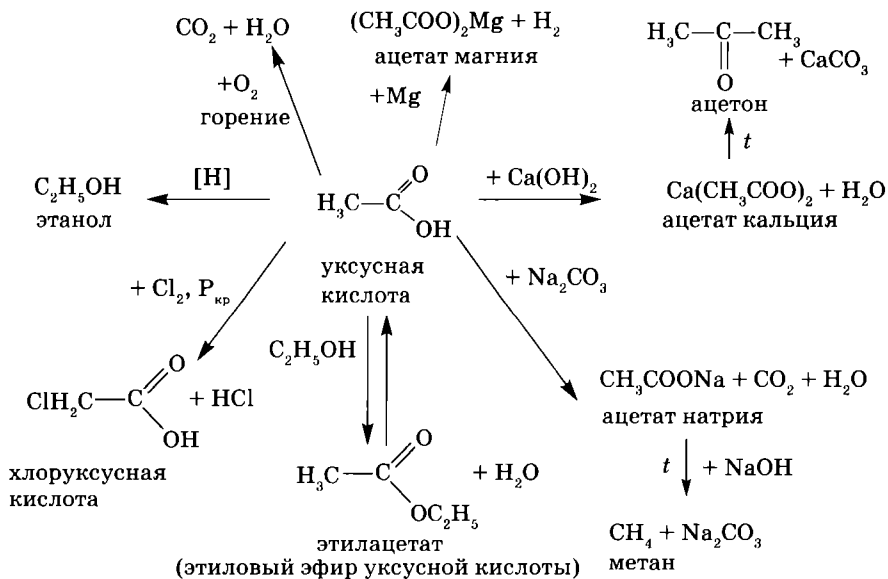
Приложение 15. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛА



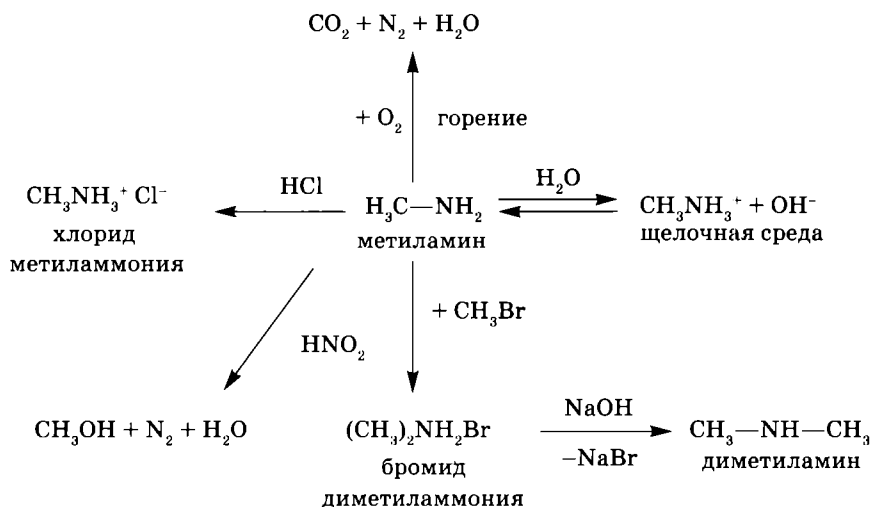
Приложение 16. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦЕТАЛЬДЕГИДА



Приложение 17. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ



Приложение 18. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТИЛАМИНА



Приложение 19. ПОЛИМЕРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Мономер	Полимер	Формула полимера	Обозначение	Применение
Этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полиэтилен высокой плотности	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	 HDPE	Пластиковые бутылки, игрушки
	Полиэтилен низкой плотности	$(\text{C}_2\text{H}_4)_n$	 LDPE	Пластиковые пакеты
Пропилен $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Полипропилен	$(\text{C}_3\text{H}_6)_n$	 PP	Контейнеры, приборные панели, ковры
Стирол $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	Полистирол	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$	 PS	Контейнеры для пищи
Винилхлорид $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Поливинилхлорид	$(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl})_n$	 PVC	Трубы, оконные панели

Окончание таблицы

Мономер	Полимер	Формула полимера	Обозначение	Применение
Тетрафторэтилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Политетрафторэтилен	$(\text{C}_2\text{F}_4)_n$	PTFE	Тефлоновая посуда
1) Этиленгликоль $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 2) терефталевая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	Полиэтилентерефталат	$(\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO})_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2)_n$	 PET	Пластиковые бутылки
1) Бис-фенол А $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2$ 2) Фосген COCl_2	Поликарбонат	$((\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{CO})_n$	 other	Пластиковые бутылки, DVD диски, корпуса телефонов
1) Диизоцианаты $\text{R}^1(\text{NCO})_2$ 2) Диолы $\text{R}^2(\text{OH})_2$	Полиуретан	$\text{R}^1(\text{NHCO})_2\text{R}^2\text{O}_2)_n$	PUR	Губки для мытья, изоляционные панели



Спасибо за выбор книг нашего издательства!
Будем рады вашему отзыву.

Оглавление

Предисловие	3
-------------------	---

ЧАСТЬ I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ. СТЕХИОМЕТРИЯ	4
---	---

§ 1.1. Основные понятия химии. Классификация веществ и реакций	4
§ 1.2. Химическая формула и способы её определения	10
§ 1.3. Закон сохранения массы. Уравнения реакций	13
§ 1.4. Газовые законы	16
§ 1.5. Смеси веществ	18

ГЛАВА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН	20
---	----

§ 2.1. Ядро атома. Ядерные реакции	20
§ 2.2. Электронная конфигурация атома	25
§ 2.3. Периодический закон и периодические свойства элементов	30

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ..	35
--	----

§ 3.1. Вещества молекулярного и немолекулярного строения ..	35
§ 3.2. Ковалентная связь и её характеристики	37
§ 3.3. Ионная и металлическая связь. Строение твёрдых веществ	46
§ 3.4. Межмолекулярные взаимодействия	49

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ 51

§ 4.1. Первый закон термодинамики.
Энергия, работа и теплота 52

§ 4.2. Второй закон термодинамики.
Энтропия и энергия Гиббса 57

§ 4.3. Химическое равновесие. Принцип Ле Шателье 61

§ 4.4. Скорость химических реакций 64

ГЛАВА 5. РАСТВОРЫ. РЕАКЦИИ ИОННОГО ОБМЕНА ... 71

§ 5.1. Растворы. Растворимость веществ 71

§ 5.2. Свойства растворов 75

§ 5.3. Растворы электролитов. Реакции ионного обмена 77

§ 5.4. Ионные равновесия в растворах 83

ГЛАВА 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ 90

§ 6.1. Процессы окисления и восстановления.
Важнейшие окислители и восстановители 90

§ 6.2. Электродные потенциалы 96

§ 6.3. Электролиз 99

§ 6.4. Химические источники тока 103

ЧАСТЬ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 7. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 107

§ 7.1. Оксиды 107

§ 7.2. Гидроксиды основные и амфотерные 111

§ 7.3. Кислоты 115

§ 7.4. Соли 118

§ 7.5. Комплексные соединения 122

ГЛАВА 8. ХИМИЯ НЕМЕТАЛЛОВ	128
§ 8.1. Водород. Вода. Пероксид водорода	128
§ 8.2. Галогены	132
§ 8.3. Кислород и сера (VIA группа)	145
§ 8.4. Азот и фосфор (VA группа)	158
§ 8.5. Углерод и кремний (IVA группа)	176
ГЛАВА 9. ХИМИЯ МЕТАЛЛОВ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ..	185
§ 9.1. Щелочные металлы (IA группа)	185
§ 9.2. Магний и щелочноземельные металлы (IIA группа)	191
§ 9.3. Алюминий (IIIA группа)	196
ГЛАВА 10. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ: ХРОМ, МАРГАНЕЦ, ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ, МЕДЬ, ЦИНК, СЕРЕБРО	202
ГЛАВА 11. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ	232

ЧАСТЬ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА 12. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	236
ГЛАВА 13. УГЛЕВОДОРОДЫ	245
ГЛАВА 14. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	267
ГЛАВА 15. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ	269
ГЛАВА 16. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА	270
ГЛАВА 17. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА	296
ГЛАВА 18. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ	305

ГЛАВА 19. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ВМС)	308
ПРИЛОЖЕНИЯ	312
Приложение 1. Гидролиз солей в водном растворе	312
Приложение 2. Электролиз водных растворов с инертным анодом	313
Приложение 3. Качественные реакции на некоторые ионы ...	314
Приложение 4. Способы идентификации газов	315
Приложение 5. Характерные степени окисления некоторых элементов и соответствующие им вещества	316
Приложение 6. Реакции диспропорционирования	318
Приложение 7. Способы получения газов	320
Приложение 8. Качественные реакции на органические вещества	321
Приложение 9. Сравнение свойств этана, этилена, ацетилена и бензола	323
Приложение 10. Химические свойства метана	324
Приложение 11. Химические свойства этилена	324
Приложение 12. Химические свойства ацетилена	325
Приложение 13. Химические свойства бензола	325
Приложение 14. Химические свойства этанола	326
Приложение 15. Химические свойства фенола	326
Приложение 16. Химические свойства ацетальдегида	327
Приложение 17. Химические свойства уксусной кислоты	327
Приложение 18. Химические свойства метиламина	328
Приложение 19. Полимеры и их применение	328

Все права защищены. Книга или любая ее часть не может быть скопирована, воспроизведена в электронной или механической форме, в виде фотокопии, записи в память ЭВМ, репродукции или каким-либо иным способом, а также использована в любой информационной системе без получения разрешения от издателя. Копирование, воспроизведение и иное использование книги или ее части без согласия издателя является незаконным и влечет уголовную, административную и гражданскую ответственность.

Справочное издание
Для старшего школьного возраста

Анықтамалық басылым
жоғарғы мектеп жасына арналған

ПОЛНЫЙ СПРАВОЧНИК ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ В ВУЗЫ

Еремин Вадим Владимирович
Дроздов Андрей Анатольевич
Карпова Елена Владимировна
Рыжова Оксана Николаевна

ХИМИЯ

СПРАВОЧНИК ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЕГЭ,
ОЛИМПИАДАМ И ПОСТУПЛЕНИЮ В ВУЗ
(орыс тілінде)

Ответственный редактор Т. Судакова. Ведущий редактор А. Проценко
Редактор А. Митрохина. Художественный редактор Н. Кривошта
Технический редактор Л. Зотова. Компьютерная верстка А. Григорьев
Корректор И. Гончаров

Во внутреннем оформлении использованы иллюстрации:

© AndresiaStock, great19, USBFCO, Soleil Nordic,
Polina Tomtosova, kornn / Shutterstock.com

Используется по лицензии от Shutterstock.com

Страна происхождения: Российская Федерация
Шығарушы ел: Ресей Федерациясы

Соответствует техническому регламенту ТР ТС 007/2011
КО ТР 007/2011 техникалы регламентіні талаптарына сәйкес келеді

ООО «Издательство «Эксмо»

123308, Россия, г. Москва, ул. Зорге, д. 1, стр. 1, эт. 20, каб. 2013. Тел.: 8 (495) 411-68-86.
Home page: www.eksmo.ru E-mail: info@eksmo.ru

Өндіруші: «Издательство «Эксмо» ЖШҚ
123308, Ресей, Мәскеу қаласы, Зорге көшесі, 1-үй, 1-күршіл, 20 каб. 2013-каб.
Тел.: 8 (495) 411-68-86. Home page: www.eksmo.ru E-mail: info@eksmo.ru.
Тауар белгісі: «Эксмо»

Интернет-магазин: www.book24.ru

Интернет-магазин: www.book24.kz

Интернет-дүкен: www.book24.kz

Импортер в Республику Казахстан ТОО «РДЦ-Алматы»
Казахстан Республикасына импортушы «РДЦ-Алматы» ЖШС.

Дистрибутор и представитель по приему претензий на продукцию
в Республике Казахстан: ТОО «РДЦ-Алматы»

ТОО РДЦ Алматы, Алматы, ул. Домбровского, 3-а, литер Б, офис 1.

Дистрибутор және Қазақстан Республикасында өнімге шағымдар
қабылдау жөніндегі өкіл: «РДЦ-Алматы» ЖШС.

Алматы қ., Домбровский көш., 3-а, литер Б, офис 1.

Тел.: 8 (727) 251-59-90/91/92. E-mail: RDC-Almaty@eksmo.kz

Сведения о подтверждении соответствия издания согласно законодательству РФ
о техническом регулировании можно получить на сайте Издательства «Эксмо»:
www.eksmo.ru/certification

Техникалық реттеу туралы РФ заңнамасына сай басылымның сәйкестігін растау
туралы мәліметтерді мына адрес бойынша алуға болады: <http://eksmo.ru/certification/>

Произведено в Российской Федерации
Ресей Федерациясында өндірілген

Сертификаттауға жатады

Дата изготовления / Подписано в печать 15.01.2026. Формат 70х100^{1/16}.
Гарнитура «SchoolBook». Печать офсетная. Бумага офсетная НЕ ПУХЛЯЯ.

Усл. печ. л. 27,22. Тираж 4000 экз. Заказ № 0208/26.

Отпечатано в Обществе с ограниченной ответственностью

«Можайский полиграфический комбинат»

143200, Россия, г. Можайск, ул. Мира, 93.

www.oaompk.ru, тел.: 8(49564) 28-619



Москва. ООО «Торговый Дом «Эксмо»

Адрес: 123308, г. Москва, ул. Зорге, д. 1, строение 1.
Телефон: +7 (495) 411-50-74. E-mail: reception@eksmo-sale.ru

По вопросам приобретения книг «Эксмо» зарубежными оптовыми покупателями обращаться в отдел зарубежных продаж ТД «Эксмо»
E-mail: international@eksmo-sale.ru

International Sales: international wholesale customers should contact Foreign Sales Department of Trading House «Eksmo» for their orders.
international@eksmo-sale.ru

По вопросам заказа книг корпоративным клиентам, в том числе в специальном оформлении, обращаться по тел.: +7 (495) 411-68-59, доб. 2151.
E-mail: borodkin.da@eksmo.ru

Оптовая торговля бумажно-беловыми и канцелярскими товарами для школы и офиса «Канц-Эксмо»:
Компания «Канц-Эксмо»: 142702, Московская обл., Ленинский р-н, г. Видное-2, Белокаменное ш., д. 1, а/я 5. Тел./факс: +7 (495) 745-28-87 (многоканальный).
e-mail: kanc@eksmo-sale.ru, сайт: www.kanc-eksmo.ru

Филиал «Торгового Дома «Эксмо» в Нижнем Новгороде
Адрес: 603094, г. Нижний Новгород, улица Карпинского, д. 29, бизнес-парк «Грин Плаза»
Телефон: +7 (831) 216-15-91 (92, 93, 94). E-mail: reception@eksmonn.ru

Филиал ООО «Издательство «Эксмо» в г. Санкт-Петербурге
Адрес: 192029, г. Санкт-Петербург, пр. Обуховской обороны, д. 84, лит. «Е»
Телефон: +7 (812) 365-46-03 / 04. E-mail: server@szko.ru

Филиал ООО «Издательство «Эксмо» в г. Екатеринбурге
Адрес: 620024, г. Екатеринбург, ул. Новинская, д. 2щ
Телефон: +7 (343) 272-72-01 (02/03/04/05/06/08)

Филиал ООО «Издательство «Эксмо» в г. Самаре
Адрес: 443052, г. Самара, пр-т Кирова, д. 75/1, лит. «Е»
Телефон: +7 (846) 207-55-50. E-mail: RDC-samara@mail.ru

Филиал ООО «Издательство «Эксмо» в г. Ростове-на-Дону
Адрес: 344023, г. Ростов-на-Дону, ул. Страны Советов, 44А
Телефон: +7(863) 303-62-10. E-mail: info@rnd.eksmo.ru

Филиал ООО «Издательство «Эксмо» в г. Новосибирске
Адрес: 630015, г. Новосибирск, Комбинатский пер., д. 3
Телефон: +7(383) 289-91-42. E-mail: eksmo-nsk@yandex.ru

Обособленное подразделение в г. Хабаровске
Фактический адрес: 680000, г. Хабаровск, ул. Фрунзе, 22, оф. 703
Почтовый адрес: 680020, г. Хабаровск, А/Я 1006
Телефон: (4212) 910-120, 910-211. E-mail: eksmo-khv@mail.ru

Республика Беларусь: ООО «ЭКМО АСТ Си энд Си»
Центр оптово-розничных продаж Cash&Carry в г. Минск
Адрес: 220014, Республика Беларусь, г. Минск, проспект Жукова, 44, пом. 1-17, ТЦ «Outleto»
Телефон: +375 17 251-40-23; +375 44 581-81-92
Режим работы: с 10.00 до 22.00. E-mail: exmoast@yandex.by

Казахстан: «РДЦ Алматы»
Адрес: 050039, г. Алматы, ул. Домбровского, 3А
Телефон: +7 (727) 251-58-12, 251-59-90 (91,92,99). E-mail: RDC-Almaty@eksmo.kz

Полный ассортимент продукции ООО «Издательство «Эксмо» можно приобрести в книжных магазинах «Читай-город» и заказать в интернет-магазине: www.chitai-gorod.ru.
Телефон единой справочной службы: 8 (800) 444-8-444. Звонок по России бесплатный.

Интернет-магазин ООО «Издательство «Эксмо»
www.eksmo.ru

Розничная продажа книг с доставкой по всему миру.
Тел.: +7 (495) 745-89-14. E-mail: imarket@eksmo-sale.ru



**ЧИТАЙТЕ
И СЛУШАЙТЕ
В Литрес**



eksmo.ru

Официальный
интернет-магазин
издательства «Эксмо»



**Хочешь стать
автором «Эксмо»?**



ЭКСМО

Издательство «Эксмо» — универсальное
издательство №1 в России, является
одним из лидеров книжного рынка Европы.

eksmo.ru

[eksmo](#)

**ЧИТАЙ
ГОРОД**



**ТЕРИТОРИЯ
КНИЖНЫЙ МАГАЗИН**

**Официальная франшиза
издательства «Эксмо»**

ISBN 978-5-04-111656-9



9 785041 116569 >