

АБИТУРНЕНТ

ХИМИЯ

ЗА 24 ЧАСА




Серия «Абитуриент»

Л. С. Коваценко

ХИМИЯ

за 24 часа

Ростов-на-Дону

 **еникс**

2010

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729
КТК 444
К56

Книга подготовлена совместно с ООО «Златоуст»

Коваценко Л.С.
К56 Химия за 24 часа / Л. С. Коваценко. — Ростов н/Д : Феникс, 2010. — 318 с. — (Абитуриент).

ISBN 978-5-222-15450-2

В данном пособии представлены материалы, позволяющие подготовиться в кратчайшие сроки, за 24 часа, к экзамену по химии и получить оценку не ниже четверки.

В издании в краткой форме даны ответы на основные вопросы ЕГЭ по данному предмету, формулируются и разъясняются основные химические законы.

ISBN 978-5-222-15450-2

УДК 373.167.1:54
ББК 24я729

© Коваценко Л.С., 2009
© Бескровная К.П., Шишкина Е.О., рисунки, 2009
© ООО «Феникс»: оформление, 2010

Раздел I

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

В настоящее время химия является важнейшей частью современного естествознания. «Химия — наука о веществах, их свойствах, превращениях веществ и явлениях, сопровождающих эти превращения» [5, с. 6].

Химическими реакциями называют превращение одних веществ в другие. Химические реакции, или еще их называют химические явления, следует отличать от физических процессов. К примеру, образование воды в процессе горения водорода в атмосфере кислорода — это химическая реакция, так как образуется новое вещество, отличающееся от исходных реагентов своим составом и свойствами, а плавление льда и переход его в жидкую воду или испарение воды в результате кипения — это физические явления, так как меняется только агрегатное состояние вещества.

Атомно-молекулярное учение

Основные положения атомно-молекулярного учения:

- 1) существуют вещества с молекулярным и немолекулярным строением;
- 2) между молекулами существуют расстояния, размеры которых зависят от агрегатного состояния вещества и от температуры среды;
- 3) молекулы находятся в непрерывном движении;
- 4) между молекулами существуют силы притяжения и отталкивания;

- 5) молекулы состоят из атомов, которые также находятся в постоянном движении;
- 6) атомы одного вида отличаются от атомов другого вида массой и свойствами;
- 7) при химических явлениях молекулы разрушаются, за некоторым исключением, а при физических явлениях молекулы сохраняются;
- 8) у веществ с молекулярным строением в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки находятся молекулы;
- 9) у веществ с немолекулярным строением в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки находятся атомы или ионы.

Молекула — мельчайшая частица вещества, сохраняющая его химические свойства.

Атом — электронейтральная система взаимодействующих элементарных частиц, состоящая из ядра (образованного протонами и нейтронами) и электронов.

Заряд ядра положителен по величине, он равен числу протонов (в ядре) или электронов (в нейтральном атоме). Числовое значение заряда ядра совпадает с порядковым номером химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

Химический элемент — это определенный вид атомов, характеризующийся одинаковым зарядом ядра. Каждый элемент имеет свое название и свой символ (например, ртуть Hg, мышьяк As).

Атомное ядро — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена почти вся масса атома. Ядро атома состоит из протонов (Z) и нейтронов (N).

Массовое число — сумма чисел протонов и нейтронов в ядре. Значение массового числа всегда целое:

$$A = Z + N.$$

Зная массовое число, можно найти число нейтронов в ядре атома (как разность массового числа и порядкового номера элемента):

$$N = A - Z.$$

Например, природный кислород содержит атомы с массовыми числами 16 (^{16}O), 17 (^{17}O) и 18 (^{18}O). В ядрах этих атомов 8 протонов (число протонов равно заряду ядра и порядковому номеру элемента), а нейтронов соответственно 8, 9 и 10. Иными словами, можно сказать, что природный кислород состоит из трех изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O .

Изотопы — это химические элементы с одинаковыми зарядами ядер, но различными массовыми числами за счет различного количества нейтронов в ядре атома. Они занимают одну клетку в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, отсюда и название «изос» — от греч. «равный, одинаковый»; «топос» — «место».

Для обозначения изотопов используют символ соответствующего элемента, рядом с которым слева сверху указывают массовое число. Например, изотопный состав серы: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S .

Химическая формула — это запись состава вещества с помощью знаков химических элементов и индексов. Индекс — цифра, стоящая справа внизу от символа химического элемента. Химическая формула, во-первых, отражает качественный состав соединения, во-вторых, с помощью индексов отражает количественный состав вещества, т. е. в каком соотношении между собой находятся атомы в молекуле. Например, химическая формула K_2SO_4 свидетельствует о том, что данное вещество — сульфат калия — сложное и состоит из атомов трех различных элементов: калия К, серы S и кислорода О, и также показывает, что на один атом серы приходится два атома калия и четыре атома кислорода.

Если молекулы содержат атомы одного химического элемента, такие вещества называют простыми веществами (O_2 — молекула кислорода, P_4 — молекула белого фосфора).

В настоящее время известно 110 элементов, а число образуемых ими простых веществ около 400. Такое различие объясняется способностью того или иного элемента существовать в виде различных простых веществ, отличающихся по свойствам. Это явление получило название

аллотропия. Примерами аллотропных форм являются: у фосфора — белый, красный, черный фосфор.

Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных химических элементов, связанных между собой постоянными (стехиометрическими) соотношениями, называют сложными веществами, или химическими соединениями. Примерами могут служить углекислый газ CO_2 , фосфорная кислота H_3PO_4 .

Международная единица атомных масс с 1961 г. принята равной $1/_{12}$ массы изотопа природного углерода ^{12}C :

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

Относительной атомной массой элемента (A_r) называют отношение средней массы атома данного элемента для природного изотопного состава к $1/_{12}$ массы атома ^{12}C . Измеряется в а.е.м. Зная относительную атомную массу, легко можно найти среднюю абсолютную массу атома (m) как произведение относительной атомной массы на 1 а.е.м. Например, абсолютная масса кальция будет равна:

$$A_r(\text{Ca}) = 40,078;$$

$$m_{(\text{Ca})} = 40,078 \times 1,66057 \times 10^{-24} = 6,655 \times 10^{-23} \text{ г.}$$

Относительной молекулярной массой (M_r) называют отношение средней массы молекулы данного вещества для природного изотопного состава входящих в него элементов к $1/_{12}$ массы атома углерода ^{12}C . Эта величина безразмерная, она показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/_{12}$ массы атома углерода ^{12}C :

$$M_r = m_r / (1/_{12} m_a(^{12}\text{C})),$$

где m_r — масса молекулы вещества;

$m_a(^{12}\text{C})$ — масса атома углерода ^{12}C .

Относительная молекулярная масса вещества равна сумме относительных атомных масс всех элементов, входящих в состав молекулы, учитывая индексы:

$$M_r = \sum A_r(\text{э}).$$

Пример.

$$M_r(\text{B}_2\text{O}_3) = 2A_r(\text{B}) + 3A_r(\text{O}) = 2 \times 11 + 3 \times 16 = 70;$$

$$M_r(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 1A_r(\text{K}) + 1A_r(\text{Al}) + 1 \times 2A_r(\text{S}) + 2 \times 4A_r(\text{O}) = 1 \times 39 + 1 \times 27 + 1 \times 2 \times 32 + 2 \times 4 \times 16 = 258.$$

Абсолютная масса молекулы равна произведению относительной молекулярной массы и а.е.м.

Помимо рассмотренных величин, в химии чрезвычайное значение имеет особая величина — **количество вещества**. Количество вещества определяется числом структурных элементов (молекул, атомов, ионов) этого вещества, обозначается ν и выражается в молях.

Моль — это единица количества вещества, содержащая столько же частиц, сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C .

Число Авогадро (N_A) — количество частиц в 1 моле любого вещества равно $6,02 \times 10^{23}$. Постоянная Авогадро имеет размерность — моль $^{-1}$:

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Пример. Сколько молекул содержится в 6,4 г серы?

Молекулярная масса серы ($M_{(s)}$) равна 32 г/моль. Определяем количество г/моль ($n_{(s)}$) вещества в 6,4 г серы:

$$n_{(s)} = m_{(s)} / M_{(s)} = 6,4 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 0,2 \text{ моль}.$$

Определим число структурных единиц ($N_{(s)}$) молекул. Для этого используем постоянную Авогадро N_A :

$$N_{(s)} = n_{(s)} \times N_A = 0,2 \times 6,02 \times 10^{23} = 1,2 \times 10^{23}.$$

Молярная масса показывает массу 1 моля вещества. Она обозначается буквой M :

$$M = m / \nu.$$

Молярная масса равна отношению массы вещества к количеству вещества.

Молярная масса вещества равна его относительной молекулярной массе:

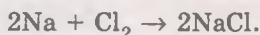
$$\begin{aligned} M &= N_A \times m_{(1 \text{ молекула})} = N_A \times M_r \times 1 \text{ а.е.м.} = \\ &= (N_A \times 1 \text{ а.е.м.}) \times M_r = M_r. \end{aligned}$$

Пример. Масса молекулы данного вещества равна 80 а.е.м. (SO_3), следовательно, масса 1 моля молекул данного вещества равна 80 г/моль.

Молярная масса измеряется, как правило, в г/моль или кг/моль.

Постоянная Авогадро служит для того, чтобы перейти от молекулярных соотношений к молярным. Соотношения молекул остаются правильными и для молей (при условии замены а.е.м. на г).

Пример.



Данную реакцию можно прокомментировать следующим образом: два атома натрия взаимодействуют с одной молекулой хлора или будет равнозначно, если мы скажем, два моль натрия реагируют с одним молем хлора.

Закон сохранения массы веществ (М.В. Ломоносов, 1748 г.; А. Лавуазье, 1789 г.)

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

Химическое превращение — это процесс разрыва связей между атомами и образование новых. За счет этого происходит образование молекул продуктов реакции из молекул исходных веществ. Поскольку число атомов до реакции и после нее не изменяется, то общая масса остается неизменной. Под массой подразумевается величина, характеризующая количество материи.

После выхода в свет теории относительности (А. Эйнштейн, 1905 г.) формулировку закона сохранения массы пришлось пересмотреть. В соответствии с теорией относительности масса тела зависит от его скорости. Таким образом, масса тела характеризует не только количество материи, а также и ее движение. Взаимосвязь энергии, полученной телом (ΔE), с увеличением его массы (Δm) выражается уравнением А. Эйнштейна:

$$\Delta E = \Delta m \times c^2,$$

где c — скорость света.

Однако данное соотношение в большей мере используется в физических дисциплинах, нежели в химических

реакциях. Это объясняется тем, что 1 кДж энергии соответствует изменению массы на $\sim 10^{-11}$ г, поэтому изменение массы Δm на практике не может быть измерено. Вместе с тем в ядерных реакциях Δm учитывается.

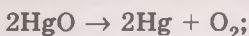
Закон сохранения массы является основой количественного химического анализа. По уравнениям химических реакций можно производить расчеты. Поэтому закон сохранения массы является основой для количественного химического анализа.

Составление химических уравнений включает три этапа:

- 1) запись формул — слева стоят вещества, вступающие в реакцию, справа — продукты реакции:



- 2) подбор коэффициентов производится так, чтобы количество атомов элементов в левой и правой частях уравнения было одинаково:



- 3) проверку числа атомов элементов в левой и правой частях уравнения.

Расчеты по химическим уравнениям

Расчеты по химическим уравнениям называются *стехиометрическими*. В реальных химических процессах реакция может протекать не полностью. Из-за этого происходит потеря массы продуктов.

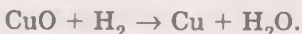
Выходом реакции (η) называется отношение реальной массы продукта (m_p) к теоретически возможной (m_m), она выражается в долях единицы или в процентах:

$$\eta = (m_p / m_m) \times 100\%.$$

Если в условиях задачи выход продуктов реакции не указан, то его принимают за 100%. Получается количественный выход.

Пример. Вычислить массу меди в граммах, которая образуется в процессе восстановления 8 г оксида меди (II) водородом, при условии, что выход реакции составил 82% от теоретического.

Решение:



1. Рассчитаем теоретический выход меди согласно уравнению химической реакции. Примем 80 г как 1 моль CuO . В процессе восстановления оксид меди образует 64 г (1 моль) Cu ; 8 г CuO при восстановлении образует X г Cu .
2. Составим пропорцию для вычисления количества меди, образующейся при 82% выхода продукта:
6,4 г – 100% выход (теоретический);
 X г – 82%;
 $X = (8 \times 82) / 100 = 5,25$ г.

Пример. Методом алюминотермии получен вольфрам. Определить выход данной реакции. Из 33,14 г концентрата руды, содержащей оксид вольфрама (VI) и невосстанавливающиеся примеси (массовая доля примесей 0,3), получено 12,72 г металла.

Решение:

1. С помощью уравнения массовой доли определим массу в граммах WO_3 в 33,14 г концентрата руды:
 $\omega(\text{WO}_3) = 1,0 - 0,3 = 0,7$;
 $m(\text{WO}_3) = \omega(\text{WO}_3) \times m_{\text{руды}} = 0,7 \times 33,14 = 23,2$ г.
2. Вычислим теоретический выход реакции в результате восстановления 23,2 г WO_3 порошком алюминия:
 $\text{WO}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{W}.$
Составим пропорцию: при восстановлении 232 г (1 г-моль) WO_3 образуется 187 г (1 г-моль) W , а из 23,2 г WO_3 – X г W :
 $X = (23,2 \times 187) / 232 = 18,7$ г W .
3. Практический выход реакции получения вольфрама вычислим по помощи пропорции:
18,7 г W – 100%;
12,72 г W – $Y\%$;
 $Y = (12,72 \times 100) / 18,7 = 68\%$.

Закон постоянства состава

Закон впервые сформулировал Ж. Пруст (1808 г.): всякое чистое вещество независимо от способа его получения всегда имеет постоянный качественный и количественный состав. Из закона постоянства состава следует: при образовании сложного вещества элементы соединяются между собой в определенных массовых соотношениях.

Пример. CuS — сульфид меди.

$$m_{(\text{Cu})} : m_{(\text{S})} = A_{r(\text{Cu})} : A_{r(\text{S})} = 64 : 32 = 2 : 1.$$

Для получения сульфида меди (CuS) смешивают порошки меди и серы в соотношении 2 : 1.

В случае если количества исходных серы и меди не соответствуют их выше приведенному соотношению, то одно из веществ будет в избытке.

Например, если взять 3 г меди и 1 г серы, то 1 г меди не вступит в реакцию. В отличие от молекулярных веществ немолекулярного строения не обладают постоянным составом. Состав таких веществ непосредственно зависит от условий их получения.

Массовая доля элемента ($\omega_{(Э)}$) — отношение массы данного элемента к массе всего вещества, т. е.:

$$\omega_{(Э)} = (n \times A_{r(Э)}) / M_r,$$

где n — число атомов;

$A_{r(Э)}$ — относительная атомная масса элемента;

M_r — относительная молекулярная масса вещества.

Так мы можем установить простейшую молекулярную формулу вещества, зная его количественный элементный состав.

1. Условно обозначаем формулу соединения — $A_x B_y C_z$.
2. Записываем уравнения массовых долей элементов для каждого элемента:

$$\omega_{(A)} = (x \times A_{r(A)}) / M_r(A_x B_y C_z);$$

$$\omega_{(B)} = (y \times A_{r(B)}) / M_r(A_x B_y C_z);$$

$$\omega_{(C)} = (z \times A_{r(C)}) / M_r(A_x B_y C_z).$$

3. При помощи уравнений массовых долей элементов рассчитываем отношение $X : Y : Z$:

$$X = (\omega_{(A)} \times M_r) / A_{r(A)};$$

$$Y = (\omega_{(B)} \times M_r) / A_{r(B)};$$

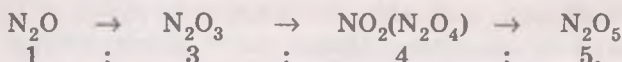
$$Z = (\omega_{(C)} \times M_r) / A_{r(C)};$$

$$X : Y : Z = (\omega_{(A)} / A_{r(A)}) : (\omega_{(B)} / A_{r(B)}) : (\omega_{(C)} / A_{r(C)}).$$

4. Для получения целых чисел X, Y, Z полученные цифры делим на наименьшее.
5. Записываем молекулярную формулу соединения.

Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803 г.)

Из двух химических элементов можно получить несколько соединений. Весовые доли одного и того же элемента в соединениях, которые приходятся на одну и ту же весовую долю второго элемента, относятся между собой как целые числа:



Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.)

Объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие целые числа.

Следствие: коэффициенты в химических реакциях для газообразных веществ показывают, в каких объемных отношениях реагируют или получаются газообразные вещества.

Пример.

- 1) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$. В ходе реакции объем исходной смеси газов уменьшается на 1 объем, так как при окислении 2 объемов диоксида серы 1 объемом кислорода в конечном итоге образуется 2 объема оксида серы (VI);
- 2) процесс синтеза аммиака из элементов описывается следующим уравнением реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$. В ходе реакции объем исходной реакционной смеси газов уменьшится в 2 раза. Из уравнения реакции видно, что один объем азота, взаимодействуя с тремя объемами водорода, образует два объема аммиака.

Закон Авогадро (1811 г.)

В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул:

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

Нормальные условия должны соответствовать следующим требованиям: температура = 0 °С, или 273 К, давление 1 атм (101 325 Па, 760 мм рт. ст.).

Из закона Авогадро следует: при одинаковых условиях 1 моль любого газа занимает одинаковый объем. При соблюдении нормальных условий 1 моль различных газов занимает объем, который равен 22,4 л. Этот объем получил название молярного объема газа.

Пример. Какой объем водорода при нормальных условиях выделится при растворении 4,8 г магния в избытке соляной кислоты?



При растворении 24 г (1 моль) магния в HCl выделилось 22,4 л (1 моль) водорода; при растворении 4,8 г магния — X л водорода:

$$X = (4,8 \times 22,4) / 24 = 4,48 \text{ л водорода.}$$

Пример. 3,17 г хлора занимают объем равный 1 л (при н. у.). Вычислите по этим данным молекулярную массу хлора.

Решение. Находим массу 22,4 л хлора:

1 л — 3,17 г хлора;

22,4 л — x г хлора;

$$X = 3,17 \times 22,4 = 71 \text{ г.}$$

Следовательно, молекулярная масса хлора — 71.

При объединении трех независимых газовых законов: Гей-Люссака, Шарля, Бойля—Мариотта, получим объединенный газовый закон:

$$P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$$

В случае если одна из физических величин неизменна (const), из объединенного газового закона можно вывести три независимых газовых закона:

при $P = \text{const}$ ($P_1 = P_2$) можно получить:

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

при $T = \text{const}$ ($T_1 = T_2$):

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \text{ (закон Бойля—Мариотта),}$$

при $V = \text{const}$:

$$P_1 / T_1 = P_2 / T_2 \text{ (закон Шарля).}$$

Уравнение Клайперона—Менделеева

Уравнение Клайперона—Менделеева — это объединенный газовый закон для любой массы любого газа:

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

где m — масса газа;

M — молекулярная масса;

p — давление;

V — объем;

T — абсолютная температура (К);

R — универсальная газовая постоянная

(8,314 Дж / (моль \times К) или 0,082 л атм / (моль \times К)).

Отношение m / M для одной массы конкретного газа постоянно, следовательно, из уравнения Клайперона—Менделеева можно вывести объединенный газовый закон.

Пример. Какой объем занимает оксид углерода (II) массой 84 г при температуре 17 °С и давлении 250 кПа?

Решение:

Количество моль CO равно:

$$\nu_{\text{CO}} = m(\text{CO}) / M(\text{CO}) = 84 / 28 = 3 \text{ моль.}$$

Объем CO при н. у. составляет:

$$3 \times 22,4 \text{ л} = 67,2 \text{ л.}$$

Из объединенного газового закона Бойля—Мариотта и Гей-Люссака:

$$(P \times V) / T = (P_0 \times V_0) / T_2,$$

следует:

$$V_{\text{CO}_2} = (P_0 \times T \times V_0) / (P \times T_0) = (101,3 \times (273 + 17) \times 67,2) / (250 \times 273) = 28,93 \text{ л.}$$

Относительная плотность газов показывает, во сколько раз 1 моль одного газа тяжелее (или легче) 1 моля другого газа:

$$D_{A(B)} = v_{(B)} / v_{(A)} = M_{(B)} / M_{(A)}.$$

Средняя молекулярная масса смеси газов равна общей массе смеси, деленной на общее число молей:

$$\begin{aligned} M_{cp} &= (m_1 + \dots + m_n) / (v_1 + \dots + v_n) = \\ &= (M_1 \times V_1 + \dots + M_n \times V_n) / (v_1 + \dots + v_n). \end{aligned}$$

Пример. Плотность газа по водороду равна 17. Определить, чему равна его плотность по воздуху ($M_{cp} = 29$).

Решение:

$$DH_2 = M_{сва} / MH_2 = M_{сва} / 2;$$

$$M_{сва} = 2DH_2 = 34;$$

$$D_{возд.} = M_{сва} / M_{возд. cp} = 34 / 29 = 1,17.$$

Пример. Дана смесь газов азота, аргона и углекислого газа, массовые доли которых равны соответственно 15, 50 и 35%. Необходимо определить плотность данной смеси по воздуху.

Решение:

$$D_{смеси (по воздуху)} = M_{смеси} / M_{возд.} = M_{смеси} / 29;$$

$$M_{смеси} = (15 \times 28 + 50 \times 40 + 35 \times 44) / 100 = (420 + 2000 + 1540) / 100 = 39,6;$$

$$D_{смеси (по воздуху)} = M_{смеси} / 29 = 39,6 / 29 = 1,37.$$

Планетарная модель строения атома (модель Резерфорда)

Суть планетарной модели строения атома (Э. Резерфорд, 1911 г.) можно свести к следующим утверждениям.

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 (масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.).
3. Вокруг ядра вращаются электроны. Их число равно положительному заряду ядра [3, с. 20].

Ядро атома состоит из протонов и нейтронов. Общее название этих частиц — нуклоны. Число протонов строго определено порядковым номером элемента в периодической системе Д.И. Менделеева (Z). Число нейтронов может

быть различным — $A-Z$. Относительная атомная масса элемента — A ; порядковый номер — Z .

Заряд ядра атома определяется числом протонов, масса — с помощью суммы протонов и нейтронов.

Изотопы — разновидности атомов химического элемента, которые имеют одинаковый атомный номер, но разные массовые числа. Они обладают ядрами с одинаковым числом протонов и разным числом нейтронов. Строение электронных оболочек одинаковое. Относительные атомные массы элементов — это средние массовые числа природных смесей изотопов.

Пример. В природе неон (атомный номер 10, ат. масса 20,2) состоит из двух изотопов: неона-20 и неона-22. Средняя атомная масса равна:

$$A_{\text{ср. (Ne)}} = (0,9 \times 20 + 0,1 \times 22) / 2 = 20,2.$$

Изотопы водорода имеют специальные символы и названия (рис. 1).

Все химические свойства изотопов одного элемента одинаковы, т. е. изотопы, которые имеют одинаковые массовые числа (при этом разные заряды), называются изобарами (рис. 2).

Радиоактивность — самопроизвольное превращение неустойчивого изотопа одного химического элемента в изотоп другого, сопровождающееся испусканием элементарных частиц или ядер. Радиоактивность, которую проявляют природные изотопы элементов, называется естественной.

Виды радиоактивного распада. Существует три основных вида самопроизвольных ядерных превращений:

1. **α -распад.** Ядро испускает α -частицу, которая представляет собой ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$ и состоит из двух про-

1H—	2D—	3T—
1 протий;	1 дейтерий;	1 тритий

Рис. 1

${}^{40}_{18}\text{Ar}$	${}^{40}_{19}\text{K}$	${}^{40}_{20}\text{Ca}$	${}^{112}_{48}\text{Cd}$	${}^{112}_{50}\text{Sn}$
-------------------------	------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------

Рис. 2

тонов и двух нейтронов. При α -распаде массовое число изотопа уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2 (рис. 3).

2. **β -распад.** В неустойчивом ядре нейтрон превращается в протон, при этом ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино: $n \rightarrow p + \bar{\nu}$. При β -распаде массовое число изотопа не изменяется, поскольку общее число протонов и нейтронов сохраняется, а заряд ядра увеличивается на 1 (рис. 4).

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

Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом путем бомбардировки атомов азота α -частицами [3, с. 29–30] (рис. 5).

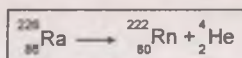


Рис. 3

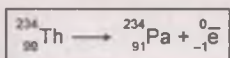


Рис. 4

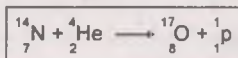


Рис. 5

Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА

При химических реакциях ядра атомов не изменяются, изменяется только строение электронных оболочек. Это происходит из-за перераспределения электронов между атомами. Способность атомов отдавать или присоединять электроны определяется химическими свойствами данного вещества.

Вследствие того, что электрон имеет корпускулярно-волновую природу, он обладает определенными значениями энергии. Электроны, имеющие близкие энергетические значения, составляют энергетический уровень, который содержит в себе определенное число электронов,

максимальное значение, которого $2n^2$. Энергетические уровни имеют в себе энергетические, или, как их еще называют электронные, подуровни: s -, p -, d - и f -. Число подуровней равно номеру уровня.

Квантовые числа электронов

При помощи четырех квантовых чисел описывают состояние электрона в атоме. Это главное (n), орбитальное (l), магнитное (m) и спиновое (s) квантовые числа.

Числа n , l и m описывают движение электрона в пространстве, спиновое квантовое число s характеризует движение электрона вокруг собственной оси.

Главное квантовое число характеризует удаленность электрона от ядра, энергетический уровень, на котором находится электрон, и в целом размер электронного облака. Главное квантовое число принимает целочисленные значения, которые соответствуют номеру периода. Следовательно, зная номер периода, в котором находится элемент, легко определить число энергетических уровней атома данного элемента, а также какой энергетический уровень является внешним, или, как еще называют, валентным.

Пример. Элемент кадмий (Cd) находится в пятом периоде периодической системы. Главное квантовое число равно номеру периода $n = 5$. Следовательно, электроны в атоме располагаются в пяти энергетических уровнях $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$, $n = 4$, $n = 5$. Как видно, пятый уровень является валентным.

Орбитальное квантовое число (l), как видно из названия, определяет форму орбитали. Оно также принимает только целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Каждому значению l соответствует орбиталь своей формы. Форма орбитали зависит только от значения l и не зависит от номера энергетического уровня. Орбитали с одним значением n составляют энергетический уровень, а при одинаковых значениях n и l — подуровень.

При $l = 0$ образуется s -подуровень, электроны в котором расположены на s -орбиталях — орбиталь формой сферы.

При $l = 1$ образуется p -подуровень, электроны располагаются на p -орбиталях — орбиталь формы гантели.

При $l = 2$ образуется d -подуровень, электроны располагаются на d -орбиталях — это орбиталь сложной формы.

При $l = 3$ образуется f -подуровень, соответственно электроны расположены на f -орбиталях — это орбиталь более сложной формы.

При $n = 1$, что соответствует первому энергетическому уровню, l принимает одно единственное значение $l = (n - 1) = 0$. Орбиталь имеет сферическую форму; первый энергетический уровень содержит только один $1s$ -подуровень.

При $n = 2$, что соответствует второму энергетическому уровню, l принимает два значения: $l = 0$ и $l = 1$. Соответственно, образуется два подуровня — $2s$ -подуровень с орбиталями сферической формы (размер сферы больше, чем на первом энергетическом уровне) и $2p$ -подуровень с p -орбиталями формы гантели.

При $n = 3$, что соответствует третьему энергетическому уровню, l принимает три значения: $l = 0$, $l = 1$ и $l = 2$. Таким образом, на третьем энергетическом уровне образуются три энергетических подуровня: $3s$ -подуровень со сферическими s -орбиталями, причем размер сферы больше, чем на втором энергетическом уровне $3p$ -подуровень, в котором электроны расположены на p -орбиталях, причем также гантель большего размера по сравнению со вторым энергетическим уровнем и $3d$ -подуровень с d -орбиталью сложной формы. Магнитное квантовое число (m) характеризует расположение орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля.

Число m принимает любые целые значения от $-l$ до $+l$, включая 0. То есть орбиталь каждой формы может принимать $2l + 1$ ориентаций в пространстве, причем все эти положения энергетически равноценны.

В случае s -орбитали: $l = 0$, $m = 0$, что соответствует одной равноценной ориентации в пространстве, т. е. одна орбиталь.

В случае p -орбитали: $l = 1$, тогда $m = -1, 0, +1$, что соответствует трем равнозначным ориентациям в пространстве, т. е. три орбитали.

В случае d -орбитали: $l = 2$, тогда $m = -2, -1, 0, +1, +2$ — пять орбиталей и пять равноценных положений в пространстве.

В случае f -орбитали: $l = 3$, тогда $m = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$ — семь равноценных положений в пространстве и семь орбиталей.

Квантовое спиновое число (s), в отличие от трех предыдущих, описывает вращение электрона вокруг собственной оси, а также определяет магнитный момент, который возникает при данном вращении электрона.

На практике экспериментально было установлено еще одно свойство электрона, называемое спин. Спин — это направления магнитного момента электрона при движении его вокруг собственной оси. Понятно, что спиновое квантовое число может принимать лишь два возможных противоположных друг другу значения $+1/2$ и $-1/2$, которые соответствуют противоположным направлениям вращения электрона. Электрон с положительным значением спинового квантового числа s обозначается стрелкой, направленной вверх \uparrow , и, соответственно, электрон с отрицательным значением s обозначается стрелкой, направленной вниз \downarrow .

Принципы заполнения орбиталей

Принцип Паули — в атоме не может быть двух электронов, у которых значения всех квантовых чисел (n, l, m, s) были бы одинаковы, т. е. на каждой орбитали может находиться не более двух электронов (с противоположными спинами).

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии) — в основном состоянии каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной. Чем меньше сумма ($n + l$), тем меньше энергия орбитали. При заданном значении ($n + l$) наименьшую энергию имеет ор-

биталь с меньшим n . Энергия орбиталей возрастает в ряду: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$.

Правило Хунда — атом в основном состоянии должен иметь максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определенного подуровня.

Полная электронная формула элемента

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется *электронной конфигурацией* этого атома. В невозбужденном состоянии все электроны атома соответствуют принципу минимальной энергии. Сначала заполняются подуровни, для которых:

- 1) главное квантовое число n минимально;
- 2) внутри уровня заполняется s -подуровень, затем p - и лишь затем d - (l минимально);
- 3) заполнение происходит так, чтобы $(n + l)$ было минимально (правило Клечковского);
- 4) в пределах одного подуровня электроны располагаются так, чтобы их суммарный спин был максимален, а именно содержал наибольшее число неспаренных электронов (правило Хунда);
- 5) при заполнении электронных атомных орбиталей обязательно применяется принцип Паули, из которого следует, что энергетическому уровню с номером n может принадлежать не более чем $2n^2$ электронов, расположенных на n^2 подуровнях.

Пример. Установить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 15 — фосфора. В атоме фосфора 15 электронов. Фосфор расположен в третьем периоде периодической системы, следовательно, электроны распределяются на трех энергетических уровнях $n = 3$.

Расположим 15 электронов на орбиталях, начиная с первой $1s$ -орбитали (правило Клечковского). Помним, что, согласно принципу Паули, нельзя располагать на каждой орбитали более двух электронов.

Итак, 2 электрона расположим на $1s$ -орбитали, еще 2 электрона — на $2s$ -орбитали, 6 электронов — на трех $2p$ -орбиталях, 2 электрона — на $3s$ -орбитали, а оставшиеся 3 электрона разместим на трех $3p$ -орбиталях. В итоге получим число электронов (в сумме 15) (рис. 6).

Пример. Установить электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 72.

Это элемент гафний (Hf). Он расположен в шестом периоде периодической системы, его 72 электрона (порядковый номер 72) распределены по шести энергетическим уровням $n = 6$ и их подуровням. Соблюдая последовательность заполнения, получим: ${}_{72}\text{Hf } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^2$.

Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь — это взаимодействие двух атомов, осуществляемое путем обмена электронами. При химических реакциях атомы всех химических элементов (за исключением благородных газов) стремятся перейти к устойчивой электронной конфигурации близлежащего благородного газа. В зависимости от расположения элементов в периодической системе атомам одних химических элементов легче отдать свои электроны другим атомам, а атомам других химических элементов легче принять электроны других атомов, тем самым создать завершенные внешние электронные энергетические уровни из 8 электронов ($s^2 +$

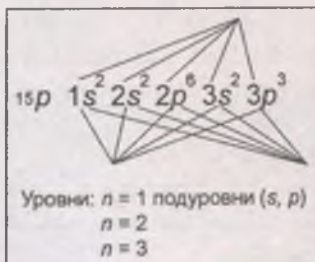


Рис. 6

+ p^6). Различают несколько видов химической связи: **ковалентная** (полярная и неполярная; обменная и донорно-акцепторная), **ионная**, **водородная** и **металлическая**.

Ковалентная связь

Осуществляется за счет электронной пары, которая принадлежит обоим атомам.

Различают два механизма образования ковалентной связи: первый — обменный, второй — донорно-акцепторный.

При **обменном** механизме каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару (рис. 7).

При **донорно-акцепторном** механизме один атом (донор) отдает электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь (рис. 8).

Два атома могут обобществлять несколько пар электронов. Это является примером кратных связей (рис. 9).

Если электронная плотность располагается симметрично между атомами, то связь — ковалентная **неполярная**. Если электронная плотность смещена в сторону одного из атомов, то связь — ковалентная **полярная**.

Чем больше разность электроотрицательностей атомов, тем больше полярность связи.

Электроотрицательность — это способность атома притягивать электронную плотность от других атомов. Самым электроотрицательным элементом является фтор, самым электроположительным — франций.

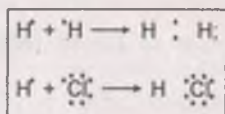


Рис. 7

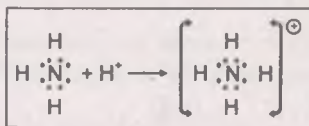


Рис. 8

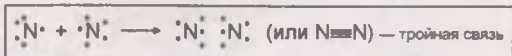


Рис. 9

Ионная связь

Ионы — это заряженные частицы, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов: $K^+ + F^- \rightarrow K^+F^-$ (фторид калия — молекула с ионной связью, которая состоит из положительно заряженных ионов калия K^+ и отрицательно заряженных фторид-фторид F^-).

Ионная связь образуется в случае, когда разность электроотрицательностей атомов, составляющих молекулу, велика и составляет 2–2,5 единицы (если электроотрицательность выражена в единицах шкалы Полинга). В такой молекуле атом с большей электроотрицательностью принимает электрон и приобретает отрицательный заряд (в данном случае это атом фтора). И, напротив, менее электроотрицательный атом, отдав электрон, приобретает положительный заряд (в данном случае это атом калия). Химическая связь между ионами, осуществляемая при помощи электростатического притяжения, называется **ионной**.

Водородная связь

Водородная связь — связь между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом другой молекулы. Она носит как электростатический, так и донорно-акцепторный характер.

Классический пример — ассоциация молекул воды из-за возникновения водородной связи между молекулами (рис. 10).

Графически водородная связь обозначается тремя точками.

Еще пример возникновения водородной связи между молекулами HF и воды H_2O :

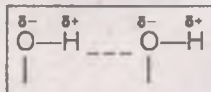
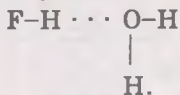


Рис. 10

Или между двумя молекулами HF: $F-H \cdots F-H$.

Наибольшее практическое значение имеют водородные связи, возникающие в сложных органических веществах — белках. Молекулы воды, спиртов и карбоновых кислот ассоциированы в виду наличия в их строении водородной связи. Существует два вида водородной связи: межмолекулярная и внутримолекулярная.

Внутримолекулярная водородная связь сопровождается замыканием цикла, примером может служить ацетилацетон.

Энергия водородной связи в 10–20 раз меньше обычной ковалентной ($E_{O \cdots H} \approx 10-40$ кДж/моль).

Металлическая связь

Внешние электроны в атомах металлов связаны с ядрами и внутренними электронными слоями атомов не очень прочно, и они могут отрываться от атомов и свободно мигрировать по всему объему металла. Такие электроны, перемещающиеся по объему металла, притягиваются ко всем положительно заряженным ядрам и обуславливают высокую прочность твердых металлов. Возможность свободного перемещения электронов приводит к тому, что все металлы характеризуются хорошей тепло- и электропроводимостью, наличием металлического блеска, высокой пластичностью [1, с. 214].

Гибридизация орбиталей

Гибридизация орбиталей — это изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более эффективного перекрывания орбиталей.

Существует несколько видов гибридизации:

- 1) sp^3 -гибридизация;
- 2) sp^2 -гибридизация;
- 3) sp -гибридизация.

sp^3 -гибридизация образуется из одной s -орбитали и трех p -орбиталей, превращаясь в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен $109'28'$.

Молекулы, в которых присутствует sp^3 -гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4 , NH_3).

sp^2 -гибридизация образуется из одной s -орбитали и двух p -орбиталей, превращаясь в три одинаковые «гибридные» sp^2 -орбитали, угол между осями которых равен 120° .

σ -связь образуется при перекрывании атомных орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов. π -связь образуется в случае, когда происходит перекрывание p -атомных орбиталей над и под линией, соединяющей ядра атомов.

Три гибридные sp^2 -орбитали могут образовать три σ -связи (BCl_3 , AlI_3). В случае если на p -орбитали, которая не участвует в процессе гибридизации, находится электрон, возможно образование π -связи, примером может служить молекула этилена C_2H_4 .

Молекулы, образованные перекрыванием sp^2 -гибридных орбиталей, имеют плоскую форму.

В процессе **sp -гибридизации** гибридизуются одна s -орбиталь и одна p -орбиталь. Гибридные sp -орбитали имеют угол между осями равный 180° .

Две гибридные sp -орбитали могут образовать две σ -связи ($BeCl_2$, $CaCl_2$).

У атома углерода при sp -гибридизации имеются две p -орбитали с электронами, не участвующие в процессе гибридизации. Они, в свою очередь, и образуют две π -связи. В этой связи углерод в состоянии sp -гибридизации находится исключительно в ненасыщенных органических соединениях с тройной связью. Простейший пример — ацетилен C_2H_2 (рис. 11).

Молекулы, образованные перекрыванием sp -гибридных орбиталей, имеют линейную форму.

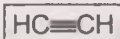


Рис. 11

Глава 4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Первоначально закон звучал: свойства элементов, а потому и образуемых ими простых и сложных тел (веществ), стоят в периодической зависимости от их атомного веса.

В настоящее время пользуются формулировкой: свойства химических элементов (т. е. свойства и форма образуемых ими соединений) находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов химических элементов.

Теория строения атомов объясняет периодическое изменение свойств элементов. Возрастание положительных зарядов атомных ядер от 1 до 107 обуславливает периодическое повторение строения внешнего энергетического уровня. А поскольку свойства элементов в основном зависят от числа электронов на внешнем уровне, то и они периодически повторяются. В этом — физический смысл периодического закона [6, с. 43].

Периодический закон полностью представлен в периодической системе Менделеева. Она состоит из 7 периодов и 8 групп.

Периоды — это ряды элементов, расположенные горизонтально, с одинаковым максимальным значением главного квантового числа валентных электронов. Номер периода соответствует числу энергетических уровней в атоме элемента.

Периоды состоят из определенного количества элементов: первый — из 2, второй и третий — из 8, четвертый и пятый — из 18, шестой период включает 32 элемента. Это зависит от количества электронов на внешнем энергетическом уровне. Седьмой период является незавершенным.

Все периоды (исключение составляет первый) начинаются щелочным металлом (s -элементом), а заканчиваются благородным газом (ns^2np^6).

Когда начинает заполняться новый энергетический уровень, начинается новый период. В периоде с увеличением порядкового номера химического элемента слева направо металлические свойства простых веществ уменьшаются, а

неметаллические возрастают. **Металлические свойства** — это способность атомов элемента при образовании химической связи отдавать свои электроны, а **неметаллические свойства** — это способность атомов элемента при образовании химической связи присоединять электроны других атомов. У металлов электронами заполняется внешний s -подуровень, что подтверждает металлические свойства атома. Неметаллические свойства простых веществ проявляются при формировании и заполнении электронами внешнего p -подуровня. Неметаллические свойства атома усиливаются в процессе заполнения электронами p -подуровня (от 1 до 5). Атомы с полностью заполненным внешним электронным слоем (ns^2np^6) образуют группу благородных газов, которые являются химически **инертными**.

В малых периодах с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 2 — в первом периоде и от 1 до 8 — во втором и третьем периодах), что объясняет изменение свойств элементов: в начале периода (кроме первого периода) находится щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются неметаллические. В больших периодах с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее, что объясняет и более сложное изменение свойств элементов по сравнению с элементами малых периодов. Так, в четных рядах больших периодов с ростом заряда число электронов на внешнем уровне остается постоянным и равно 2 или 1. Поэтому, пока идет заполнение электронами следующего за внешним (второго снаружи) уровня, свойства элементов в четных рядах изменяются крайне медленно. Лишь в нечетных рядах, когда с ростом заряда ядра увеличивается число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8), свойства элементов начинают изменяться так же, как у типических [6, с. 43–44].

Группы — это вертикальные столбцы элементов с одинаковым числом валентных электронов, равных номеру группы.

Существует деление на главные и побочные подгруппы.

Главные подгруппы состоят из элементов малых и больших периодов. Валентные электроны этих элементов расположены на внешних ns - и np -подуровнях.

Побочные подгруппы состоят из элементов больших периодов. Их валентные электроны находятся на внешнем ns -подуровне и внутреннем $(n - 1) d$ -подуровне (или $(n - 2) f$ -подуровне). В зависимости от того, какой подуровень (s -, p -, d - или f -) заполняется валентными электронами, элементы разделяются на:

- 1) s -элементы — элементы главной подгруппы I и II групп;
- 2) p -элементы — элементы главных подгрупп III–VII групп;
- 3) d -элементы — элементы побочных подгрупп;
- 4) f -элементы — лантаноиды, актиноиды.

Сверху вниз в главных подгруппах металлические свойства усиливаются, а неметаллические ослабевают.

Элементы главных и побочных групп отличаются по свойствам.

Номер группы показывает высшую валентность элемента. Исключение составляют кислород, фтор, элементы подгруппы меди и восьмой группы.

Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов (и их гидратов). У высших оксидов и их гидратов элементов I–III групп (исключение составляет бор) преобладают основные свойства, с IV по VIII — кислотные (табл. 1).

Для элементов главных подгрупп формулы водородных соединений общие. Элементы I–III групп образуют твердые вещества — гидриды, так как степень окисления водорода -1 . Элементы IV–VII групп — газообразные. Водородные соединения элементов главных подгрупп IV группы (ЭН_4) — нейтральны, V группы (ЭН_3) являются основаниями, VI и VII групп ($\text{H}_2\text{Э}$ и HЭ) — кислотами.

В прямой зависимости от положения элементов в периодической системе находятся свойства атома, связанные с электронной конфигурацией:

Таблица 1

Формулы оксидов

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII (кроме инертных газов)
Высший оксид	$\text{Э}_2\text{O}$	ЭO	$\text{Э}_2\text{O}_3$	ЭO_2	$\text{Э}_2\text{O}_5$	ЭO_3	$\text{Э}_2\text{O}_7$	ЭO_4
Гидрат высшего оксида	ЭOH	Э(ОН)_2	Э(ОН)_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	$\text{H}_3\text{ЭO}_4$	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4	$\text{H}_4\text{ЭO}_4$

- 1) атомный радиус — по периоду слева направо уменьшается, а в подгруппе сверху вниз возрастает;
- 2) энергия ионизации — по периоду возрастает, а в подгруппе уменьшается;
- 3) электроотрицательность — по периоду увеличивается, а в подгруппе уменьшается.

По положению элемента в периодической системе можно предсказать его главные свойства как средние всех его соседей (рис. 12).

Пример. Дайте характеристику химическому элементу с порядковым номером 14 и опишите его свойства по его положению в периодической системе Д.И. Менделеева.

Для характеристики химического элемента и его свойств необходимо выполнить следующее:

- 1) установить положение элемента в периодической системе и указать порядковый номер элемента, период, ряд, группу, подгруппу, а также атомную массу элемента;
- 2) описать строение атома элемента, а именно: заряд ядра; состав ядра ($p_1^1, n_0^1 e^-$); число энергетических уровней

Be	B	C
Mg	Al	Si
Ca	Sc	Ti

Рис. 12

и подуровней, составить электронную и графическую формулу атома химического элемента, по числу и характеру валентных электронов отнести данный элемент к определенному типу;

- 3) установить формулы высшего оксида, гидроксида, водородных соединений и проанализировать их химические свойства;
- 4) проанализировать свойства элемента относительно соседних с ним химических элементов по периоду и группе.

Решение:

1. По периодической системе находим элемент с порядковым номером 14, он находится в III периоде и IV группе. Этот элемент — кремний Si с атомной массой $A_r = 28$.
2. По порядковому номеру определяем заряд ядра: $Z = 14$, число протонов и электронов: p_1^1 : ${}_{14}\text{Si} - 14 p_1^1$; \bar{e} : ${}_{14}\text{Sc} - 14 \bar{e}$; количество нейтронов рассчитываем $N = A_r - Z = 28 - 14 = 14 n_1^0$.

Конечная формула состава атома: ${}^{28}_{14}\text{Si} (14p_1^1, 14n_1^0) 14\bar{e}$.

Составляем электронную, сокращенную электронную и графическую формулы:

электронная формула атома: ${}_{14}\text{Si} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;

сокращенная электронная формула: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$;

графическая формула, описывающая распределение электронов по орбиталям:

							↑	↑	
						↑↓		$3p^2$	
			↑↓	↑↓	↑↓	$3s^2$			
		↑↓		$2p^6$					
${}_{14}\text{Si}$	↑↓	$2s^2$							
	$1s^2$								

Si — p -элемент, так как p -электронами заканчивается электронное строение его атома.

3. Элемент обладает неметаллическими свойствами. Атом кремния может образовать 4 связи за счет 4 валентных

электронов на третьем энергетическом уровне. В соединениях проявляет в основном степень окисления +4: оксид кремния — SiO_2 , гидроксид кремния — H_2SiO_3 (кремниевая кислота со слабыми кислотными свойствами). С водородом проявляет степень окисления -4 и образует газообразное соединение, обладающее кислотным характером SiH_4 .

4. По химической природе кремний является неметаллом. Однако, по сравнению с углеродом, его неметаллические свойства выражены слабее, причиной этого является больший радиус атома.

Пример. Дайте характеристику химическому элементу с порядковым номером 47 и опишите его свойства по положению в периодической системе Д.И. Менделеева.

Решение:

1. По периодической системе находим элемент с порядковым номером 47, он находится в V периоде и в побочной подгруппе I группы. Этот элемент — серебро Ag с атомной массой $A_r = 108$.
2. По порядковому номеру определяем заряд ядра $Z = 47$, число протонов и электронов: p_1^1 : ${}_{47}\text{Ag} - 47 p_1^1$; число электронов \bar{e} : ${}_{47}\text{Ag} - 47 \bar{e}$; рассчитываем число нейтронов: $108 - 47 = 61 n_1^0$.

Конечная формула состава атома: ${}^{108}_{47}\text{Ag}(47p_1^1; 61n_1^0)47\bar{e}$.

Электронная формула: ${}_{47}\text{Ag } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$.

Сокращенная электронная формула: $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$.

Графическая формула, описывающая распределение электронов по орбиталям:

								$5d^0$	
${}_{47}\text{Ag}$	\uparrow		$5p^0$						
	$5s^1$								

Элемент легко отдает 1 электрон с внешнего 5-го энергетического уровня, проявляя степень окисления +1. При этом он образует оксид Ag_2O , гидроксид AgOH , проявляющие основные свойства, с водородом соединений не образует. Серебро, являясь *s*-элементом, проявляет металлические свойства, имеет металлический блеск.

Глава 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость химических реакций

Под скоростью химических реакций понимают изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при неизменном объеме [6, с. 80].

$$V = \pm (C_2 - C_1) / t_2 - t_1 = \pm \Delta C / \Delta t \text{ [моль/л} \times \text{мин]},$$

где C_1 и C_2 — молярные концентрации веществ в моменты времени t_1 и t_2 соответственно (знак (+) — если скорость определяется по продукту реакции, знак (–) — по исходному веществу).

При столкновении молекул реагентов протекает химическая реакция. Образование новых химических связей происходит при столкновении молекул или атомов, обладающих избытком энергии, называемой энергией активации. Такие столкновения называют активными, числом таких активных столкновений определяется скорость химической реакции.

Факторы, влияющие на скорость химических реакций.

1. *Природа реагирующих веществ* оказывает решающее значение для скорости химической реакции. В процессе реакции менее прочные связи разрушаются и образуются соединения с более прочными связями. Одни реакции протекают мгновенно, другие — с умеренной скоростью, третьи реакции могут протекать годами, все это зависит от того, какие вещества реагируют. Между ионами в растворе электролита реакция протекает мгновенно.

Пример. При комнатной температуре водород реагирует с фтором достаточно энергично, вместе с тем при той

же комнатной температуре и даже при нагревании с йодом водород реагирует значительно медленнее. Также ярким примером может служить реакция взаимодействия соляной кислоты с металлом. Если взять активный металл, к примеру цинк, то реакция сопровождается бурным выделением пузырьков водорода, а в случае менее активного металла, например олова, реакция протекает довольно медленно.

2. Концентрация — увеличение концентрации реагирующих веществ прямо пропорционально увеличению скорости реакции. Закон действующих масс описывает влияние концентрации на скорость химических реакций: скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов:



$$V_1 = k_1 \times [A]^a \times [B]^b;$$

$$V_2 = k_2 \times [C]^c \times [D]^d,$$

где k_1 — константа скорости реакции в прямом направлении;

k_2 — константа скорости реакции в обратном направлении.

Равновесные концентрации соединений, участвующих в обратимой реакции, указываются квадратными скобками.

Физический смысл константы скорости:

$$V_1 = k_1 \times [A]^a \times [B]^b \text{ при } [A] = 1, [B] = 1 \Rightarrow V_1 = k_1.$$

Константа скорости реакции является скоростью химической реакции в случае, когда концентрации всех соединений, участвующих в реакции, равны 1, т. е. при единичной концентрации. Константа скорости реакции k не зависит от концентраций веществ, участвующих в химическом процессе, а зависит от природы веществ — участников реакции, температуры и наличия катализатора.

В случае, когда реакция происходит в гетерогенной системе, концентрация вещества, находящегося в твердой фазе, в выражение скорости реакции не включается.

3. Температура. Правило Вант-Гоффа показывает зависимость скорости химической реакции от температуры: при повышении температуры на каждые 10°C скорость химической реакции увеличивается в 2–4 раза:

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

где V_{t_2} и V_{t_1} — скорости реакции при температурах t_2 и t_1 , соответственно;

t_2 и t_1 — конечные и начальные температуры;

γ — температурный коэффициент реакции, показывающий во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на каждые 10°C :

$$V_{t_2} = V_{t_1} \times \gamma^{\frac{\Delta t}{10}}$$

Правило Вант-Гоффа можно применять только в узком интервале температур. Наиболее точным является расчет по уравнению Аррениуса:

$$k = A \times e^{-E_a / RT},$$

где A — постоянная, зависящая от природы реагирующих веществ;

R — универсальная газовая постоянная [$8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \times \text{K}) = 0,082 \text{ л} \times \text{атм}/(\text{моль} \times \text{K})$];

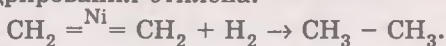
E_a — энергия активации — энергия, которой обладают сталкивающиеся молекулы (столкновение приводит к химическому превращению). Чем больше E_a , тем сильнее возрастает скорость реакции при увеличении температуры.

4. Поверхность соприкосновения реагирующих веществ. Скорость химической реакции прямо пропорциональна поверхности соприкосновения реагирующих соединений. Для того чтобы увеличить скорость химической реакции, необходимо увеличить площадь соприкосновения веществ, это достигается путем измельчения твердых веществ или путем растворения для растворимых веществ.

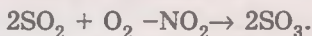
5. **Катализ** — процесс изменения скорости химической реакции, за счет введения в реакционную среду катализатора. **Катализаторы** — это вещества, увеличивающие скорость химических реакций, однако сами в итоге реакции остаются неизменными и не расходуются.

Катализ может быть **гомогенным** (когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии) и **гетерогенным** (реагирующие вещества и катализатор находятся в различных агрегатных состояниях). Механизм действия катализаторов основан на образовании промежуточных продуктов реакции.

В случае **гетерогенного** катализа реагенты адсорбируются на поверхности катализатора, там, собственно, и происходит химическая реакция, примером может служить процесс гидрирования этилена:



В случае гомогенного катализа скорость химической реакции увеличивается за счет образования промежуточных соединений в результате взаимодействия катализатора с одним из реагентов, например:



Механизм реакции:

- 1) NO_2 окисляет SO_2 в SO_3 :
 $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{NO};$
- 2) NO окисляется кислородом:
 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2.$

Механизм повторяется снова и снова до окончания реакции или до достижения равновесия.

Противоположным от катализаторов эффектом обладают **ингибиторы** — вещества, замедляющие или прекращающие протекание той или иной реакции. Как видно из определения, ингибиторы применяют, если необходимо замедлить или прекратить течение нежелательных химических процессов.

Процесс с добавлением ингибиторов называется **отрицательным катализом**. Ингибиторы используют при хранении пероксида водорода: к раствору H_2O_2 добавляют ин-

гибитор, который замедляет процесс самопроизвольного разложения пероксида. Незаменимы ингибиторы, используемые для предохранения металлов от коррозии.

Химическое равновесие

Химические реакции, протекающие одновременно в двух противоположных направлениях, называются **обратимыми реакциями**.

Химическое равновесие — состояние системы, в которой скорость прямой реакции (V_1) равна скорости обратной реакции (V_2). В этом случае концентрации веществ не изменяются. Химическое равновесие имеет динамический характер, прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Состояние химического равновесия количественно характеризуется константой равновесия. **Константа равновесия** — отношение констант прямой (K_1) и обратной (K_2) реакций.

Для реакции $mA + nB \leftrightarrow pC + dD$ константа равновесия химической реакции равна:

$$K = K_1 / K_2 = ([C]^p \times [D]^d) / ([A]^m \times [B]^n).$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, при которой происходит химический процесс. Константа равновесия не зависит от концентрации реагентов реакции. Чем больше значение константы равновесия, тем больше равновесие сдвинуто в сторону прямой реакции.

Степень протекания процесса можно проследить по величине константы равновесия. Когда значение константы равновесия приблизительно равно 10^3 и больше, можно говорить о практически необратимой реакции.

Способы смещения равновесия:

- 1) **принцип Ле-Шателье** — если на систему, находящуюся в равновесии, производится внешнее воздействие (изменяются концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие (рис. 13);

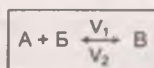


Рис. 13

- 2) **изменение давления** — увеличение давления (для газов) смещает равновесие к образованию меньшего числа молекул (рис. 14);
- 3) **изменение температуры** — увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции (реакции с поглощением теплоты) (рис. 15);
- 4) **изменение концентрации** — увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции. Увеличение концентраций исходных веществ [A] или [B] или [A] и [B]: $V_1 > V_2$.

Катализаторы на положение равновесия не влияют.

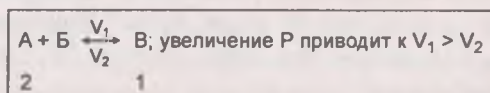


Рис. 14

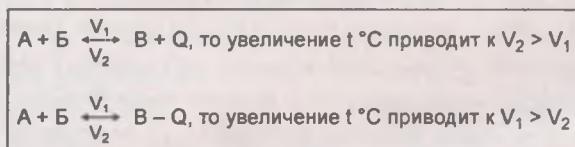


Рис. 15

Глава 6. РАСТВОРЫ

Раствор — однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

К понятию **жидкий раствор** все давно привыкли, так как на практике чаще всего мы имеем дело именно с этим видом растворов. Однако помимо жидких растворов в природе существуют также твердые и газообразные растворы. Примером твердого раствора могут служить различные спла-

вы металлов, а к газообразным растворам можно отнести воздух, хотя смеси газов относить к растворам не принято.

Размеры частиц в истинных растворах составляют менее 10^{-9} м (порядка размеров молекул).

Ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные растворы

Химические вещества обладают различной способностью к образованию растворов. Есть вещества, способные смешиваться друг с другом в любых пропорциях, например, вода и спирт, другие вещества, несмотря на их хорошую растворимость, способны смешиваться в ограниченных количествах, к примеру, хлорид натрия и вода. По соотношению преобладания числа частиц, переходящих в раствор и удаляющихся из раствора, различают растворы насыщенные, ненасыщенные и перенасыщенные. По относительным количествам растворенного вещества и растворителя растворы подразделяют на разбавленные и концентрированные [3, с. 79].

Если молекулярные или ионные частицы, распределенные в жидком растворе, присутствуют в нем в таком количестве, что при данных условиях не происходит дальнейшего растворения вещества, раствор называется насыщенным.

Пример. 50 г хлорида ртути (HgCl_2) помещаем в 100 г воды (H_2O), наблюдаем процесс растворения при 20°C . В итоге растворится только 8 г соли.

Насыщенным называется раствор, находящийся в динамическом равновесии с избытком растворенного вещества.

Если при 20°C поместить меньше 8 г HgCl_2 также в 100 г H_2O , то мы получим ненасыщенный раствор.

Если нагреть смесь соли и воды до 100°C , то можно растворить 50 г HgCl_2 в 100 г H_2O . В этом случае образуется перенасыщенный раствор. Перенасыщенные растворы неустойчивы, и даже легкое сотрясение сосуда или введение в раствор кристалла соли нарушают равновесие и вызывают выпадение избытка растворенного вещества в осадок, раствор при этом переходит в насыщенный.

Ненасыщенный раствор — раствор, содержащий меньше вещества, чем насыщенный.

Перенасыщенный раствор — раствор, содержащий больше вещества, чем насыщенный.

Процесс растворения протекает при взаимодействии растворенного вещества и растворителя, в результате чего образуется раствор.

Процесс взаимодействия растворителя и растворенного вещества называется *сольватацией*, если в качестве растворителя используется вода — *гидратацией*. Процесс растворения, как и любая химическая реакция, протекает с образованием продуктов реакции, в данном случае их называют сольваты (или гидраты, если растворителем является вода).

Так же, как и другие химические процессы, растворение веществ, в зависимости от природы вещества, сопровождается выделением или поглощением теплоты. Выделение теплоты наблюдается при растворении в воде гидроксида натрия и серной кислоты, а поглощение теплоты наблюдается при растворении нитрата аммония. В случае растворения гидроксида натрия и серной кислоты речь идет об экзотермическом процессе ($\Delta H < 0$), а при растворении нитрата аммония — об эндотермическом ($\Delta H > 0$).

Теплота растворения ΔH показывает, какое количество теплоты выделится или поглотится при растворении 1 моля вещества. Например:

$$\Delta H (\text{NaOH}) = -48 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H (\text{NH}_4\text{NO}_3) = +26,48 \text{ кДж/моль}.$$

Растворимость

Предельная растворимость многих веществ в воде (или в других растворителях) есть величина постоянная, она соответствует концентрации насыщенного раствора при данной температуре. Эта качественная характеристика растворимости обозначается в г / 100 г растворителя.

Растворимость полностью зависит от:

- 1) природы растворяемого вещества;
- 2) природы растворителя;

- 3) температуры, при которой происходит реакция;
- 4) давления, при котором происходит реакция.

Влияние природы растворяемого вещества. Кристаллические вещества подразделяются на:

- 1) Р — хорошо растворимые (более 1,0 г на 100 г воды); пример — соль, спирт, аммиак;
- 2) М — малорастворимые (0,1–1,0 г на 100 г воды); пример — толуол, метан;
- 3) Н — нерастворимые (менее 0,1 г на 100 г воды); пример — бензин, платина, благородные газы.

Ионные вещества хорошо растворимы в полярных растворителях и плохо растворяются в неполярных. Молекулярные вещества, напротив, хорошо растворяются в неполярных растворителях и плохо растворимы в полярных. Такая зависимость от природы вещества объясняется тем, что при растворении происходит взаимодействие частиц растворителя и растворимого вещества, поэтому в случае, когда компоненты раствора одной природы, происходит более полный процесс растворения.

Влияние температуры. Температура на процесс растворения влияет двояко: повышение температуры при экзотермическом процессе уменьшает растворимость вещества (растворимость Ca(OH)_2 в воде), а при эндотермическом процессе увеличивает растворимость. Для многих солей характерно увеличение растворимости при нагревании. Почти все газы растворяются с выделением тепла. Растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. С понижением температуры растворимость возрастает.

Влияние давления. С повышением давления растворимость газов в жидкостях увеличивается, а с понижением — уменьшается.

Концентрация растворов

Способы выражения концентрации растворов

Концентрация растворов определяется количеством вещества, заключенным в определенном объеме (или определенной массе) раствора или растворителя [3, с. 80].

Основные способы выражения состава раствора в химии — это массовая доля растворенного вещества, молярная и нормальная концентрация.

Массовая доля растворенного вещества $w_{(в)}$ — это безразмерная величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора m :

$$w = m_{(в-ва)} / m_{(р-ра)} \times 100\%.$$

Массовая доля растворенного вещества (w) имеет две единицы измерения, это могут быть доли единицы или проценты. Например, если мы скажем «массовая доля FeCl_3 в воде равна 0,05, или 5%», мы будем иметь в виду то, что раствор хлорида железа массой 100 г состоит из 5 г хлорида железа и 95 г воды.

Пример. Какое количество в граммах нитрата натрия (NaNO_3) и воды необходимо взять для приготовления 500 г 10%-ного раствора?

Решение:

1. Запишем выражение массовой доли:

$$w = m_{(в-ва)} / m_{(р-ра)} \times 100\%.$$

2. Выведем из формулы $m(\text{NaNO}_3) = w \times m_{(р-ра)} / 100\%$:
 $m(\text{NaNO}_3) = (10\% \times 500 \text{ г}) / 100\% = 50 \text{ г}.$

3. Находим массу воды в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 500 \text{ г} - 50 \text{ г} = 450 \text{ г}.$$

Чтобы приготовить 500 г 10%-ного раствора нитрата натрия, нужно взять 50 г NaNO_3 и 450 г воды.

Молярная концентрация (C) показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C = n_{(в)} / V = m / (M \times V),$$

где m — масса вещества, г;

M — молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$n_{(в)}$ — количество вещества, моль;

V — объем раствора, л.

Молярная концентрация имеет размерность моль/л, обозначается обычно заглавной буквой M . Например, 2 M LiOH — двухмолярный раствор гидроксида лития. 1 л данного раствора содержит 2 моль гидроксида лития или $2 \text{ моль} \times 24 \text{ г/моль} = 48 \text{ г LiOH}$.

Пример. Какое количество бихромата калия $K_2Cr_2O_7$ нужно растворить в воде, чтобы приготовить 2,4 л 0,2 М раствора?

Решение:

1. Выражение молярной концентрации:

$$C = n_{(B)} / V = m / (M \times V).$$

2. Выведем из формулы массу $K_2Cr_2O_7$:

$$m(K_2Cr_2O_7) = C \times M \times V.$$

Молярная масса:

$$M(K_2Cr_2O_7) = 2 \times 39 + 2 \times 52 + 7 \times 16 = 294 \text{ г/моль};$$

$$m(K_2Cr_2O_7) = 0,2 \times 294 \times 2,4 = 141,12 \text{ г}.$$

На основании решения для того, чтобы получить 0,2 М раствор бихромата калия, нужно взять 141,12 г $K_2Cr_2O_7$, растворить это количество в воде и довести объем раствора до 2,4 л.

Нормальность раствора показывает количество грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора или количество миллиграмм-эквивалентов, растворенных в 1 мл раствора. Грамм-эквивалент — это количество граммов вещества, численно равное его эквиваленту. Для сложных веществ это количество вещества, соответствующее прямо или косвенно при химических превращениях 1 г водорода или 8 г кислорода.

Величины нормальности обозначают буквой *N*.

$E_{\text{основания}} = M_{\text{основания}} / \text{число замещаемых в реакции гидроксильных групп}.$

$E_{\text{кислоты}} = M_{\text{кислоты}} / \text{число замещаемых в реакции атомов водорода}.$

$E_{\text{соли}} = M_{\text{соли}} / \text{произведение числа катионов на его заряд}.$

Пример. Найти число грамм-эквивалент (г-экв.) для азотной кислоты, гидроксида магния и фосфата кальция.

$$E HNO_3 = M HNO_3 / 1 = 63 / 1 = 63 \text{ г-экв.}$$

$$E Mg(OH)_2 = M Mg(OH)_2 / 2 = 58 / 2 = 29 \text{ г-экв.}$$

$$E Ca_3(PO_4)_2 = M Ca_3(PO_4)_2 / (3 \times 2) = 310/6 = 52 \text{ г-экв.}$$

Нормальность определяют только для конкретной реакции. В разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора разная. Одномолярный раствор H_2SO_4

будет однонормальным в случае, если его используют в реакции с гидроксидом натрия, в результате которой образуется гидросульфат натрия NaHSO_4 , и двухнормальным, если продуктом реакции будет сульфат натрия Na_2SO_4 . Это объясняется тем, что в ходе первой реакции замещается один атом водорода серной кислоты, а в результате второй реакции будет замещено два атома водорода.

Пример. Вычислите молярную и нормальную концентрацию 30%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,03$ г/мл).

Решение:

1. Рассчитаем, сколько граммов H_3PO_4 в 1 л раствора.
В 100 г раствора 30%-ного раствора фосфорной кислоты содержится 30 г H_3PO_4 .
2. Вычислим объем, который занимает раствор:
 $V = 100 / 1,03 = 97$ мл.
3. Вычислим количество H_3PO_4 в 1 л раствора:
 $30 \times 1000 / 97 = 309,28$ г.
4. Определяем молярную концентрацию раствора:
 $309,28 / M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 309,28 / 98 = 3,16$ М.
5. Рассчитываем нормальную концентрацию раствора, при этом помним, что фосфорная кислота является трехосновной:
 $309,28 / 33 = 9,37$ Н.

Пересчет концентраций растворов из одних единиц в другие

Для того чтобы пересчитать процентную концентрацию в молярную или нормальную и наоборот, требуется знать плотность данного раствора. Это необходимо, потому что молярная и нормальная концентрации рассчитываются на объем, а процентная концентрация рассчитана на определенную массу раствора, обозначим:

- s — процентная концентрация;
- M — молярная концентрация;
- N — нормальная концентрация;
- ε — эквивалентная масса;
- ρ — плотность раствора;

m — молярная масса.

Формула пересчета будет выглядеть так:

$$M = (c \times \rho \times 10) / m;$$

$$N = (c \times \rho \times 10) / \varepsilon.$$

Пример. Вычислить молярную и нормальную концентрацию 60%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$).

Решение:

1. Молярная масса серной кислоты $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$; эквивалент серной кислоты $\varepsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49$.

2. Определяем молярную концентрацию 60%-ного раствора серной кислоты:

$$M = (60 \times 1,08 \times 10) / 98 = 6,6 \text{ М}.$$

3. Вычисляем нормальную концентрацию 60%-ного раствора серной кислоты:

$$N = (60 \times 1,08 \times 10) / 49 = 13,2 \text{ Н}.$$

Для того чтобы перевести молярную концентрацию в нормальную и наоборот, используют следующие формулы:

$$M = (N \times \varepsilon) / m;$$

$$N = (M \times m) / \varepsilon.$$

Пример. Нормальная концентрация 2 М раствора угольной кислоты $N = (2 \times 62) / 31 = 4 \text{ Н}$.

Пример. Молярная концентрация 0,2 Н сульфида натрия Na_2S $M = (0,2 \times 39) / 78 = 0,1 \text{ М}$.

Необходимо помнить, что в случае одноосновных кислот и оснований эквивалентная масса вещества равна молярной массе, при этом нормальная концентрация будет равна молярной концентрации (HNO_3 , AgCl , NaOH).

Упаривание раствора

Пример. Имеется m_r исходного раствора с массовой долей растворенного вещества w_1 и плотностью ρ_1 . При проведении процесса упаривания раствора его масса уменьшается на Δm_r . Необходимо рассчитать массовую долю раствора после упаривания w_2 .

Решение. Исходя из определения массовой доли, получим выражения для w_1 и w_2 ($w_2 > w_1$):

$$w_1 = m_1 / m;$$

$$m_1 = w_1 \times m;$$

$$w_2 = m_1 / (m - \Delta m) = (w_1 \times m) / (m - \Delta m),$$

где m_1 — масса растворенного вещества в исходном растворе.

Пример. Определите массовую долю соли в 10%-ном растворе хлорида меди, который упарили с 80 г до 60 г:

1) $m = 80$ г; $\Delta m = 80 - 60 = 20$ г; $w_1 = 10\%$ (или 0,1);

2) $w_2 = m_1 / (m - \Delta m) = (w_1 \times m) / (m - \Delta m);$

$$w_2 = (0,1 \times 80) / (80 - 20) = 8 / 60 = 0,13 \text{ (или 13\%-ный).}$$

Концентрирование раствора

Пример. Необходимо приготовить раствор с массовой долей растворенного вещества w_2 . Определить массу вещества (x г), которую надо дополнительно растворить в растворе?

Решение:

1. Запишем выражение массовой доли для w_1 и w_2 :

$$w_1 = m_1 / m,$$

где m_1 — масса вещества в исходном растворе;

m — масса раствора.

Выразим из формулы массу вещества в исходном растворе: $m_1 = w_1 \times m$.

Примем, что к исходному раствору добавили x г вещества, тогда конечная масса вещества: $m_2 = m_1 + x$, а масса раствора станет: $m = m + x$.

2. Запишем выражение массовой доли для w_2 :

$$w_2 = m_2 / (m + x) = (m_1 + x) / (m + x) = (w_1 \times m + x) / (m + x).$$

Решим уравнение относительно x :

$$w_2 = (w_1 \times m + x) / (m + x);$$

$$w_2 \times m + w_2 \times x = w_1 \times m + x;$$

$$w_2 \times m - w_1 \times m = x - w_2 \times x;$$

$$(w_2 - w_1) \times m = (1 - w_2) \times x;$$

$$x = ((w_2 - w_1) \times m) / (1 - w_2).$$

Пример. Сколько граммов карбоната кальция необходимо добавить к исходному 5%-ному раствору, чтобы получить 20%-ный раствор? Масса исходного раствора 100 г.

Решение:

1. $m = 100$ г; $w_1 = 5\%$ (или 0,05), $w_2 = 20\%$ (или 0,2).
2. $x = ((w_2 - w_1) \times m) / (1 - w_2)$;
 $x = ((0,2 - 0,05) \times 100) / (1 - 0,2) = (0,15 \times 90) / 0,8 = 16,875$ г.

Смешивание растворов с разными концентрациями

Пример. Необходимо определить массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном при смешивании 100 г 20%-ного раствора и 50 г 32%-ного раствора данного вещества.

Решение:

1. Составим таблицу:

	1-й раствор	2-й раствор	3-й раствор
Масса раствора	$m_1 = 100$ г	$m_2 = 50$ г	$m_3 = m_1 + m_2$
Массовая доля растворенного вещества (%)	$w_1 = 0,2$	$w_2 = 0,32$	w_3
Масса растворенного вещества в растворе	$m_1 w_1$	$m_2 w_2$	$m_3 w_3$

2. Используем **правило смешивания**: массы смешиваемых растворов m_1 и m_2 обратно пропорциональны разностям массовых долей w_1 и w_2 смешиваемых растворов и массовой доле смеси w_3 :

$$m_1 / m_2 = (w_3 - w_2) / (w_1 - w_3).$$

3. Подставим значения в формулу:

$$100 / 50 = (w_3 - 0,32) / (0,2 - w_3);$$

$$100 \times (0,2 - w_3) = 50 \times (w_3 - 0,32);$$

$$20 - 100 \times w_3 = 50 \times w_3 - 16;$$

$$20 + 16 = 50 \times w_3 + 100 \times w_3;$$

$$36 = 150 \times w_3;$$

$$w_3 = 0,24.$$

Пример. Смешали 150 г 30%-ного раствора и 250 г 10%-ного раствора. Определить концентрацию вновь полученного раствора.

Решение: $(w_3 - 10) / (30 - w_3) = 150 / 250$,

тогда:

$$(30 - w_3) \times 150 = (w_3 - 10) \times 250;$$

$$4500 - 150w_3 = 250w_3 - 2500;$$

$$4500 - 2500 = 250w_3 - 150w_3;$$

$$7000 = 400w_3, w_3 = 7000 / 400 = 17,5\%.$$

Вновь полученный раствор имеет концентрацию $w_3 = 17,5\%$.

Разбавление раствора

В выражении массовой доли заменяем массу раствора формулой:

$$m = \rho \cdot V.$$

Запишем выражения массовых долей в исходном растворе № 1 и в растворе № 2:

$$w_1 = m_1 / (\rho_1 \times V_1), \text{ откуда } V_1 = m_1 / (w_1 \times \rho_1);$$

$$w_2 = m_2 / (\rho_2 \times V_2), \text{ откуда } m_2 = w_2 \times (\rho_2 \times V_2).$$

Так как раствор № 2 получают путем разбавления раствора № 1, следовательно, масса вещества в растворе не изменилась и $m_1 = m_2$. В формулу для V_1 подставим выражение для m_2 :

$$V_1 = (w_2 \times \rho_2 \times V_2) / (w_1 \times \rho_1);$$

$$w_1 \times \rho_1 \times V_1 = w_2 \times \rho_2 \times V_2;$$

$$w_1 \times m_{1(p-pa)} = m_{2(p-pa)} \times w_2;$$

$$m_{1(p-pa)} / m_{2(p-pa)} = w_2 / w_1.$$

При равном количестве вещества, растворенного в растворе, массы растворов и их массовые доли обратно пропорциональны друг другу.

Пример. Найти массу 5%-ного раствора соляной кислоты, который получили в процессе разбавления водой 100 г 50%-ного раствора?

Решение:

$$m_{1(\text{раствор})} / m_{2(\text{раствор})} = w_2 / w_1;$$

$$100 / x = 5 / 50;$$

$$5x = 100 \times 50 = 5000;$$

$$x = 1000 \text{ г.}$$

Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления. Атомы элементов с меньшей электроотрицательностью — положительные. Степень окисления в ряде случаев не совпадает с валентностью.

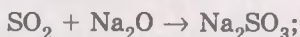
Для вычисления степени окисления элемента учитывают следующие положения:

- 1) степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0);
- 2) алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона;
- 3) постоянную степень окисления имеют атомы:
 - щелочных металлов (+1);
 - щелочноземельных металлов (+2);
 - водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и иных, где степень окисления водорода -1);
 - кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-\text{O}-\text{O}-$, в которой степень окисления кислорода -1);
- 4) положительная степень окисления элемента не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы. Например: $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{B}_4^{+3}\text{O}_7^{-2}$; $\text{K}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}_4^{-2}$; $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$; $\text{K}_2^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7^{-2}$.

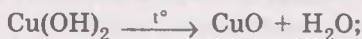
Реакции без и с изменением степени окисления

Существует два типа химических реакций:

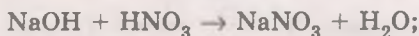
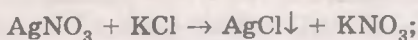
- 1) в которых *не изменяется степень окисления элементов*:
 - а) реакции присоединения:



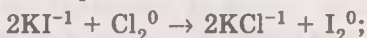
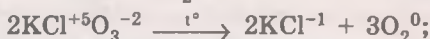
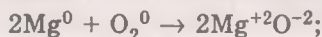
- б) реакции разложения:



в) реакции обмена:



2) в которых происходит *изменение степеней окисления атомов элементов*, входящих в состав реагирующих соединений:

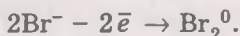
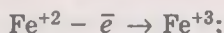
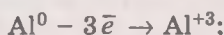
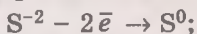
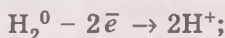


Такие реакции называются *окислительно-восстановительными*.

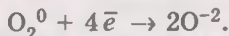
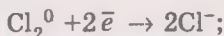
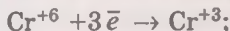
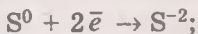
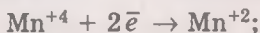
Окисление, восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях происходят следующие процессы.

Электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов — *окисление*. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов — *восстановление*. При восстановлении степень окисления понижается:



Следовательно, атомы или ионы, которые присоединяют электроны, являются *окислителями*, а которые отдают электроны — *восстановителями*.

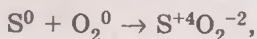
Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, являются окислителями за счет этих атомов, потому что они отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, служат восстановителями. Они способны только отдавать электроны, так как их внешний энергетический уровень заполнен восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, у неметаллов $n - 8$, где n — номер группы в периодической системе.

Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, бывают и окислителями, и восстановителями (табл. 2). Это зависит от вещества, с которым они взаимодействуют, и от условий реакции.

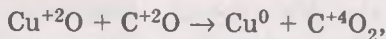
Межмолекулярные окислительно- восстановительные реакции

Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Обмен электронами в таких реакциях происходит между разными атомами или молекулами:



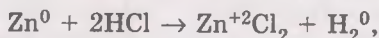
где S — восстановитель;

O_2 — окислитель;



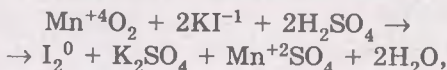
где CO — восстановитель;

CuO — окислитель;



где Zn — восстановитель;

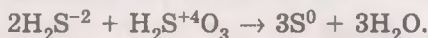
HCl — окислитель;



где KI — восстановитель;

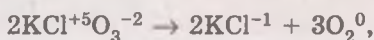
MnO₂ — окислитель.

Сюда же можно отнести реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель:



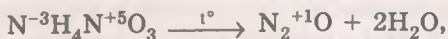
где Cl⁺⁵ — окислитель;

O⁻² — восстановитель;

Таблица 2

Восстановители и окислители

Восстановители (катод при электролизе)	Окислители (анод при электролизе)
Металлы	Галогены
Водород	Перманганат калия (KMnO ₄)
Уголь	Манганат калия (K ₂ MnO ₄)
Оксид углерода (II) (CO)	Оксид марганца (IV) (MnO ₂)
Сероводород (H ₂ S)	Дихромат калия (K ₂ Cr ₂ O ₇)
Оксид серы (IV) (SO ₂)	Хромат калия (K ₂ CrO ₄)
Сернистая кислота (H ₂ SO ₃) и ее соли	Азотная кислота (HNO ₃)
Галогеноводородные кислоты и их соли	Серная кислота (H ₂ SO ₄) конц.
Катионы металлов в низших степенях окисления (SnCl ₂ , FeCl ₂ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃)	Оксид меди(II) (CuO)
Азотистая кислота (HNO ₂)	Оксид свинца(IV) (PbO ₂)
Аммиак (NH ₃)	Оксид серебра (Ag ₂ O)
Гидразин (NH ₂ NH ₂)	Пероксид водорода (H ₂ O ₂)
Оксид азота (II) (NO)	Хлорид железа(III) (FeCl ₃)
	Бертолетова соль (KClO ₃)



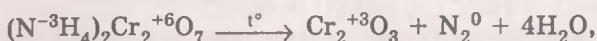
где N^{+5} — окислитель;

N^{-3} — восстановитель;



где N^{+5} — окислитель;

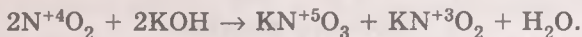
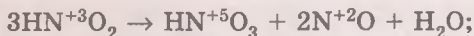
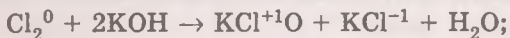
O^{-2} — восстановитель;



где Cr^{+6} — окислитель;

N^{-3} — восстановитель.

Диспропорционирование — окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления:

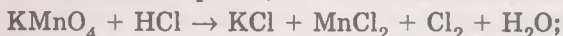


Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

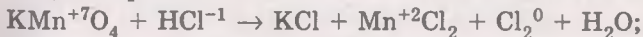
Электронный баланс — метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций. В нем рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем, равно числу электронов, полученному окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий:

1) запись схемы реакции:

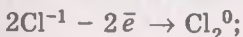
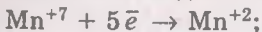


2) проставление степени окисления над знаками элементов, которые меняются:

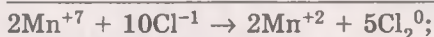
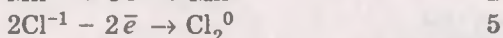
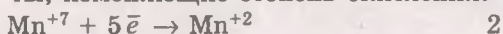


3) выделение элементов, изменяющих степени окисления.

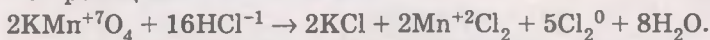
Определение числа электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем:



- 4) уравнивание числа приобретенных и отдаваемых электронов. Таким образом, устанавливают коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления:



- 5) подбор коэффициентов для всех остальных участников реакции:



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций) — метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды.

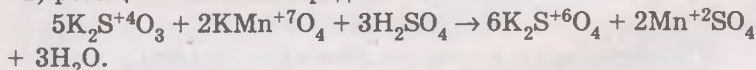
Для уравнивания ионной полуреакции используют H^+ , OH^- или воду.

Типичные реакции окисления-восстановления

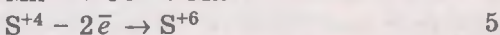
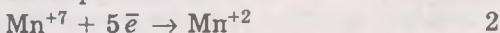
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем происходит образование различных продуктов восстановления. Это зависит от pH среды:

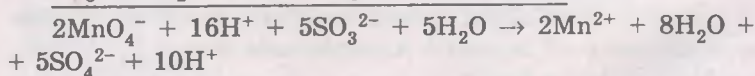
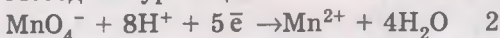
- 1) реакции в кислой среде:



Электронный баланс:



Метод полуреакций:

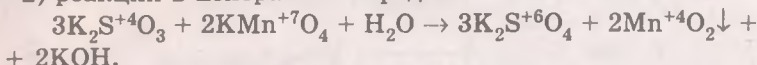


или:

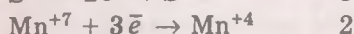
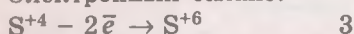


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при до-
бавлении раствора K_2SO_3 ;

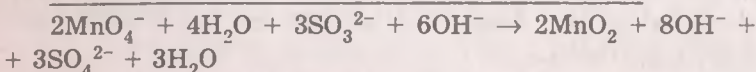
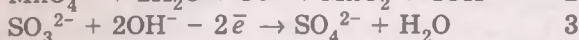
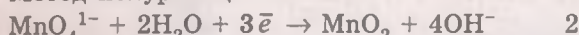
2) реакции в нейтральной среде:



Электронный баланс:



Метод полуреакций:

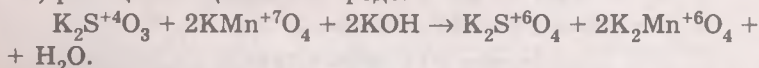


или:

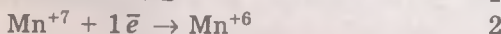
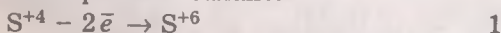


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции
обесцвечивается, выпадает бурый осадок;

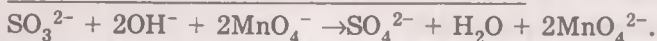
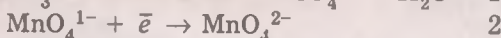
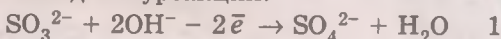
3) реакции в щелочной среде:



Электронный баланс:



Метод полуреакций:



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленова-
тый раствор K_2MnO_4 (рис. 16).

Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома снижается от +6 до +3, при
этом изменяется окраска реакционной массы от желто-
оранжевого цвета до зеленого или фиолетового:

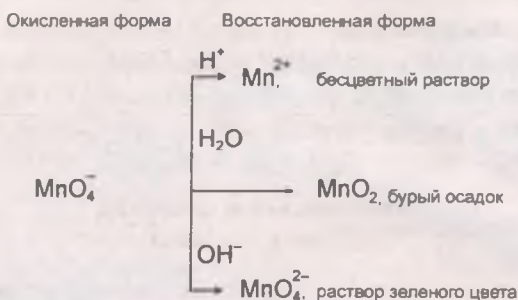
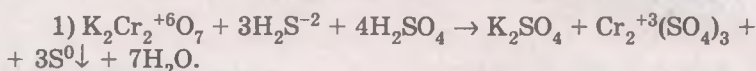
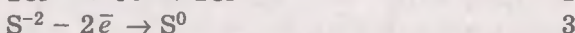
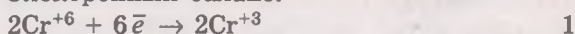


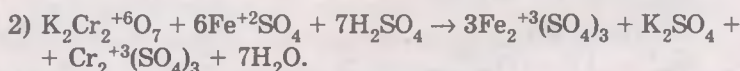
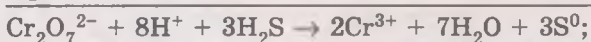
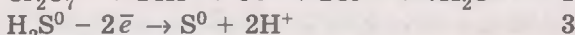
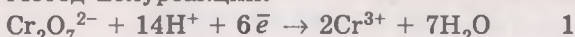
Рис. 16



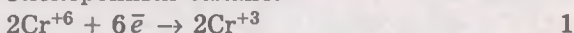
Электронный баланс:



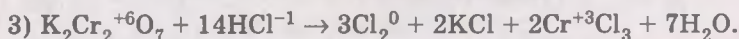
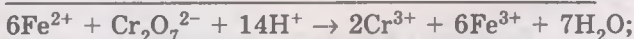
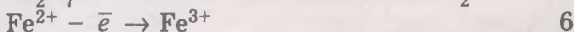
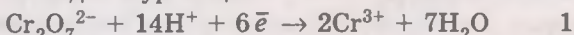
Метод полуреакций:



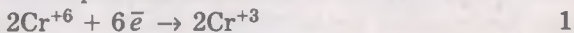
Электронный баланс:



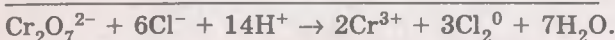
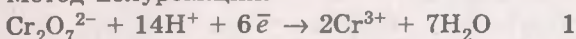
Метод полуреакций:



Электронный баланс:



Метод полуреакций:



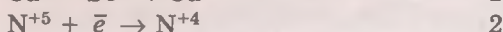
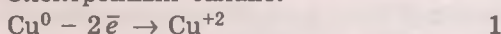
Окислительные свойства азотной кислоты

Окислителем в молекуле азотной кислоты является N^{+5} .

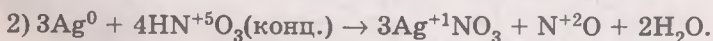
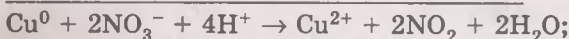
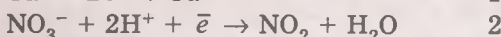
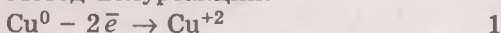
В зависимости от концентрации и силы восстановителя (например, активности металла) HNO_3 принимает от 1 до 8 электронов, образуя при этом N^{+4}O_2 ; N^{+2}O ; N_2^{+1}O ; N_2^0 ; $\text{N}^{-3}\text{H}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$:



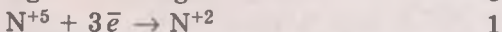
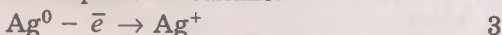
Электронный баланс:



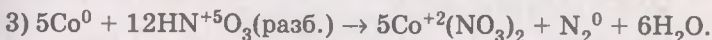
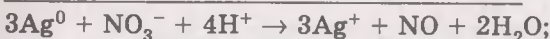
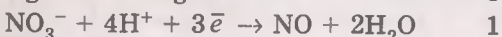
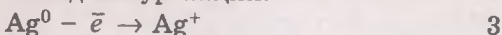
Метод полуреакций:



Электронный баланс:



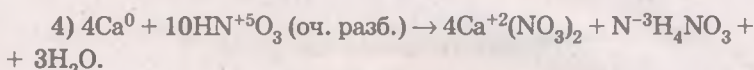
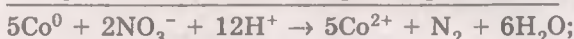
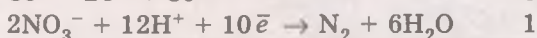
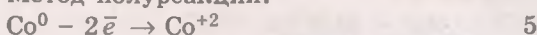
Метод полуреакций:



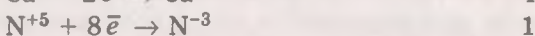
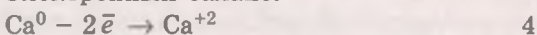
Электронный баланс:



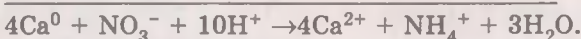
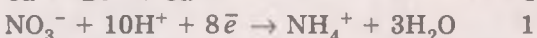
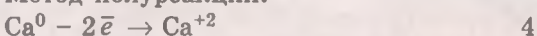
Метод полуреакций:



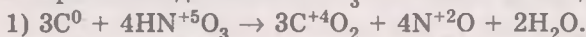
Электронный баланс:



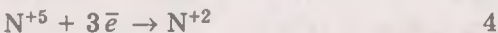
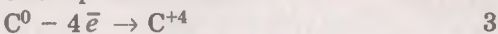
Метод полуреакций:



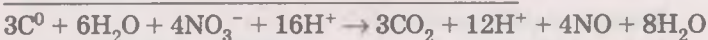
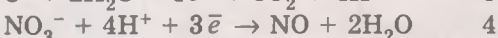
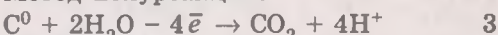
При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется NO :



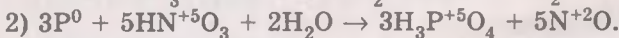
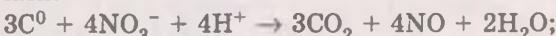
Электронный баланс:



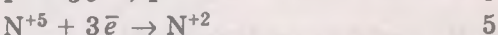
Метод полуреакций:



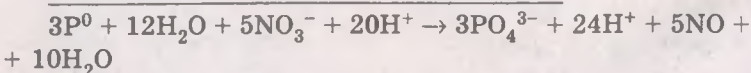
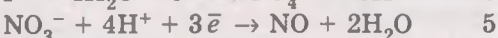
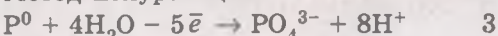
или:



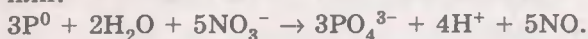
Электронный баланс:



Метод полуреакций:



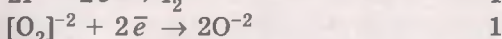
или:



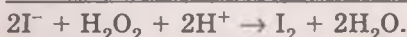
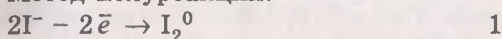
Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях

Обычно пероксид водорода используют как окислитель:
 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HI}^{-1} \rightarrow \text{I}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}.$

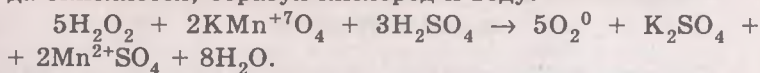
Электронный баланс:



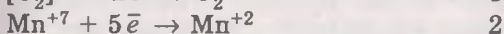
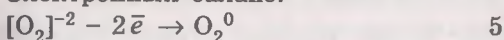
Метод полуреакций:



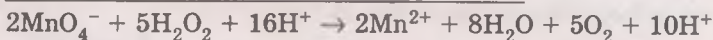
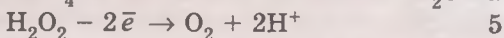
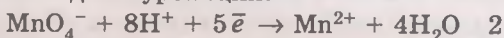
Под действием сильных окислителей пероксид водорода окисляется, образуя кислород и воду:



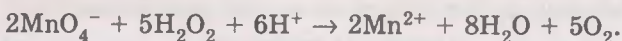
Электронный баланс:



Метод полуреакций:



или:



Глава 8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Теория электролитической диссоциации (С. Аррениус, 1887 г.):

- 1) при растворении в воде (или расплавлении) электролиты распадаются на положительно и отрицательно

- заряженные ионы (подвергаются электролитической диссоциации);
- 2) под действием электрического тока катионы (положительно заряженные частицы) двигаются к катоду (отрицательно заряженному электроду), а анионы (отрицательно заряженные частицы) — к аноду (положительно заряженному электроду);
 - 3) электролитическая диссоциация является обратимым процессом (обратная реакция — моляризация);
 - 4) степень электролитической диссоциации (α) зависит от природы электролита и растворителя, температуры и концентрации. Она показывает отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул, введенных в раствор (N):

$$\alpha = n / N, 0 < \alpha < 1.$$

Механизм электролитической диссоциации ионных веществ

При растворении ионных соединений диполи воды начинают ориентироваться вокруг положительно и отрицательно заряженных ионов. Молекулы воды образуют с ионами кристаллической решетки водородные или донорно-акцепторные связи. В данном процессе выделяется много энергии. Она называется *энергией гидратации*.

Гидратированные ионы, связанные с водой, переходят в растворитель и образуют раствор.

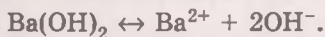
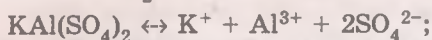
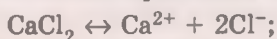
Механизм электролитической диссоциации полярных веществ

Аналогично соединениям с ионной связью диссоциируют и вещества с ковалентной полярной связью. Диполи воды ориентируются вокруг каждой полярной молекулы вещества. За счет взаимодействия полярной молекулы с диполями воды она становится более поляризованной и превращается в ионную. Ионная молекула распадается на свободные гидратированные ионы.

Электролиты и неэлектролиты

Электрическую проводимость растворов, а точнее сказать, ионную проводимость растворов, объясняет процесс электролитической диссоциации.

Несмотря на то, что растворитель является основным участником процесса электролитической диссоциации, в схеме записи этого процесса его опускают, так же, как и опускают механизм самого процесса:



Так как молекулы в целом электронейтральны, то суммарный заряд катионов и анионов должен быть равен нулю.

Например, для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$:

$$2 \times (+3) + 3 \times (-2) = +6 - 6 = 0;$$

для $\text{K}_2\text{Cr(SO}_4)_2$:

$$1 \times (+1) + 3 \times (+3) + 2 \times (-2) = +1 + 3 - 4 = 0.$$

Сильными электролитами называются вещества, которые при растворении в воде полностью распадаются на ионы.

К сильным электролитам относятся вещества с ионными или сильно полярными связями:

- 1) хорошо растворимые соли;
- 2) сильные кислоты (HCl , HBr , HI , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3);
- 3) сильные основания (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ca(OH)_2).

В растворе сильного электролита растворенное вещество находится в виде ионов (катионов и анионов). Недиссоциированные молекулы почти отсутствуют.

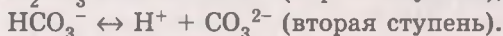
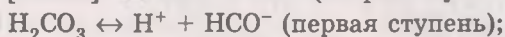
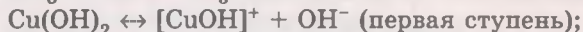
Слабыми электролитами называются вещества, которые частично диссоциируют на ионы. Растворы слабых электролитов содержат ионы и недиссоциированные молекулы.

К слабым электролитам относятся:

- 1) почти все органические кислоты (CH_3COOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ и др.);

- 2) некоторые неорганические кислоты (H_2CO_3 , H_2S и др.);
- 3) почти все малорастворимые в воде соли, основания и гидроксид аммония ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Al}(\text{OH})_3$; NH_4OH);
- 4) вода.

Они плохо проводят (или не проводят) электрический ток:



Неэлектролиты — это вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток. В них имеются ковалентные неполярные или малополярные связи, которые не распадаются на ионы.

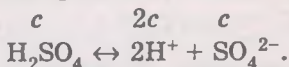
Электрический ток не проводят следующие вещества:

- 1) газы;
- 2) твердые вещества (неметаллы);
- 3) органические соединения (сахароза, бензин, спирт).

Степень и константа диссоциации

От того, как прошел процесс диссоциации электролита, зависит концентрация ионов в растворах. Для сильных электролитов диссоциацию можно считать полной, т. е. концентрация ионов определяется по концентрации (c) и составу молекулы электролита (стехиометрическим индексам и коэффициентам).

Например:



Концентрации ионов в растворах слабых электролитов характеризуют степенью и константой диссоциации.

Степень диссоциации (α) — отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = n / N.$$

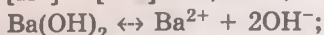
Выражается она в долях единицы или в % ($\alpha = 0,3$ — условная граница деления на сильные и слабые электролиты).

Пример. Определить молярную концентрацию катионов и анионов в 0,01М растворах KBr, NH_4OH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, H_2SO_4 и CH_3COOH ? Степень диссоциации слабых электролитов считать $\alpha = 0,3$.

Решение. KBr, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 — сильные электролиты, диссоциация идет до конца ($\alpha = 1$):

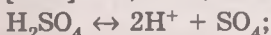


$$[\text{K}^+] = [\text{Br}^-] = 0,01 \text{ M};$$



$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,01 \text{ M};$$

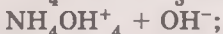
$$[\text{OH}^-] = 0,02 \text{ M};$$



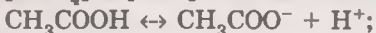
$$[\text{H}^+] = 0,02 \text{ M};$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}.$$

NH_4OH и CH_3COOH — слабые электролиты ($\alpha = 0,3$):



$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 0,3 \times 0,01 = 0,003 \text{ M};$$



$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \times 0,01 = 0,003 \text{ M}.$$

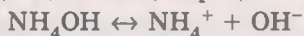
Степень диссоциации полностью зависит от концентрации раствора слабого электролита. При разбавлении раствора водой степень диссоциации увеличивается, потому что увеличивается число молекул растворителя (H_2O) на 1 молекулу растворенного вещества. По принципу Ле-Шателье, равновесие электролитической диссоциации в этом случае сместится в направлении образования гидратированных ионов.

Степень электролитической диссоциации непосредственно зависит от температуры раствора: растет при увеличении температуры, потому что связи в молекулах становятся подвижными и легче ионизируются. Зная степень диссоциации α и исходную концентрацию вещества с в растворе, можно рассчитать концентрацию ионов в растворе слабого электролита.

Пример. Степень диссоциации 0,1 М раствора NH_4OH равна 0,01. Определить концентрацию недиссоциированных молекул и ионов.

Решение. К моменту распада на ионы концентрация молекул NH_4OH равна произведению α и c .

В соответствии с уравнением электролитической диссоциации концентрация ионов NH_4^+ и OH^- равна $\alpha \times c$:



$$c - \alpha c \qquad \alpha c \qquad \alpha c;$$

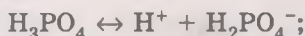
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = \alpha c = 0,01 \times 0,1 = 0,001 \text{ моль/л};$$

$$[\text{NH}_4\text{OH}] = c - \alpha c = 0,1 - 0,001 = 0,099 \text{ моль/л}.$$

Константа диссоциации (KD) — отношение произведения равновесных концентраций ионов в степени соответствующих стехиометрических коэффициентов к концентрации недиссоциированных молекул. Константа диссоциации определяет способность вещества распадаться на ионы. Чем больше KD , тем полнее прошел процесс диссоциации, и, следовательно, концентрация ионов в растворе выше.

Диссоциации слабых многоосновных кислот (многокислотных оснований) протекают по ступеням. Для каждой ступени существует своя константа диссоциации:

Первая ступень:



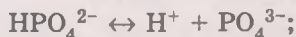
$$KD_1 = ([\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]) / [\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,1 \times 10^{-3}.$$

Вторая ступень:



$$KD_2 = ([\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]) / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 6,2 \times 10^{-8}.$$

Третья ступень:



$$KD_3 = ([\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]) / [\text{HPO}_4^{2-}] = 5,0 \times 10^{-13};$$

$$KD_1 > KD_2 > KD_3.$$

В соответствии с законом разбавления Оствальда запишем уравнение электролитической диссоциации для слабой одноосновной кислоты:



Запишем выражение константы диссоциации:

$$KD = ([H^+][A^-]) / [HA].$$

Общая концентрация слабого электролита — это c . Равновесные концентрации H^+ и $A^- = \alpha c$.

Концентрация недиссоциированных молекул:

$$HA - (c - \alpha c) = c(1 - \alpha);$$

$$KD = (\alpha \times c \times \alpha c) / c(1 - \alpha) = \alpha^2 c / (1 - \alpha).$$

В случае очень слабых электролитов ($\alpha \leq 0,01$):

$$KD = c \times \alpha^2 \text{ или } \alpha = \sqrt{KD/c}.$$

Пример. Установить степень диссоциации уксусной кислоты и определить концентрацию ионов H^+ в 0,1 М растворе, если $KD(CH_3COOH) = 1,85 \times 10^{-5}$.

Решение. Согласно закону разбавления Оствальда:

$$\sqrt{KD/c} = \sqrt{1,85 \times 10^{-5}} / 0,1 = 0,0136 \text{ или } \alpha = 1,36\%.$$

$$[H^+] = \alpha \times c = 0,0136 \times 0,1 \text{ моль/л.}$$

Ионные реакции. Гидролиз

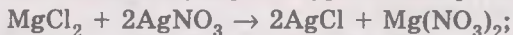
Реакции ионного обмена — это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Правила составления ионных уравнений реакций:

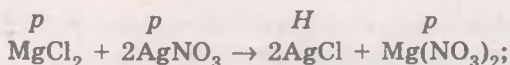
- 1) нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания и соли) не диссоциируют;
- 2) в реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов;
- 3) если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым;
- 4) сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой частях уравнения должна быть одинаковой.

Порядок составления ионных уравнений реакции:

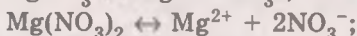
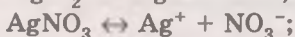
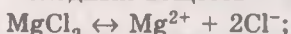
- 1) запись молекулярного уравнения реакции:



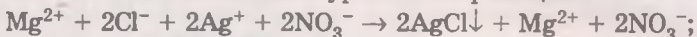
- 2) определение растворимости каждого из веществ с помощью таблицы растворимости (табл. 3):



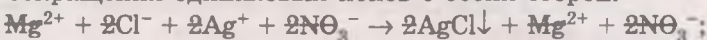
- 3) запись уравнения диссоциации растворимых в воде исходных веществ и продуктов реакции:



- 4) запись полного ионного уравнения реакции:

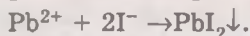


- 5) сокращенное ионное уравнение составляется путем сокращения одинаковых ионов с обеих сторон:

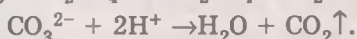


Условия необратимости реакций ионного обмена

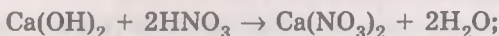
Если образуется осадок (\downarrow) (по таблице растворимости):



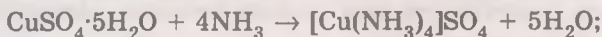
Если выделяется газ (\uparrow):



Если образуется малодиссоциированное вещество (H_2O):



Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы):



В случаях, когда нет ионов, способных связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений (H_2O) или комплексных ионов, реакции обмена обратимы \leftrightarrow .

Растворимость солей, кислот и оснований в воде представлена в таблице 3.

Таблица 3

Растворимость веществ в воде

Катион, анион	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻	Р	Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	—	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	Р	М	—	—	Н	М	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	—	М	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	Н	—	—

Глава 9. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Ряд напряжений

Каждая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E^0 (размерность — вольт, В). Чем больше E^0 , тем сильнее окислительная форма как окислитель и тем слабее восстановленная форма как восстановитель, и наоборот.

За точку отсчета потенциалов принимаем полуреакцию $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, для которой $E^0 = 0$.

Для полуреакций $M^{n+} + ne^- \rightarrow M^0$, E^0 называется **стандартным электродным потенциалом**. По величине этого потенциала металлы располагают в ряд стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений металлов):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd;
Co, Ni, Sn, Pb, H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Ряд напряжений прямым образом характеризует химические свойства металлов:

- 1) чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем сильнее его восстановительная способность и тем слабее окислительная способность его иона в растворе (т. е. тем легче он отдает электроны (окисляется) и тем труднее его ионы присоединяют обратно электроны);
- 2) каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые стоят в ряду напряжений правее

его, т. е. восстанавливает ионы последующих металлов в электронейтральные атомы, отдавая электроны и превращаясь в ионы;

- 3) только металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода (H), способны вытеснять его из растворов кислот (например, Zn, Fe, Pb, но не Cu, Hg, Ag).

Гальванические элементы

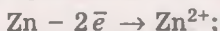
Любые два металла, погруженные в растворы их солей, которые сообщаются между собой с помощью сифона, заполненного электролитом, образуют *гальванический элемент*.

Пластинки металлов, которые погружены в растворы, называются *электродами элемента*.

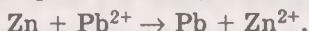
Если соединить наружные концы электродов проволокой, то от металла с меньшей величиной потенциала электроны перемещаются к металлу с большей величиной потенциала. Примером может служить перемещение электронов от Zn к Pb. Уход электронов нарушает равновесие, которое существует между металлом и его ионами в растворе, вызывает переход в раствор нового количества ионов — металл постепенно растворяется. В это же время электроны, которые переходят к другому металлу, разряжают у его поверхности находящиеся в растворе ионы — металл выделяется из раствора. Электрод, на котором проходит процесс окисления, называется *анодом*. Электрод, на котором проходит процесс восстановления, называется *катодом*. В свинцово-цинковом элементе цинковый электрод — анод, а свинцовый — катод.

Итак, в замкнутом гальваническом элементе происходит взаимодействие между металлом и раствором соли другого металла, не соприкасающимися непосредственно друг с другом. Атомы первого металла, которые отдают электроны, превращаются в ионы. Ионы второго металла, которые присоединяют электроны, превращаются в атомы. Происходит вытеснение второго металла из раствора его соли первым. Например, при работе гальванического элемента, со-

стоящего из цинка и свинца, погруженных в растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, происходят следующие процессы:



Суммируя оба процесса, получаем:



Это уравнение выражает происходящую в элементе реакцию в ионной форме. Молекулярное уравнение той же реакции будет иметь следующий вид:



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности потенциалов двух его электродов. При его определении вычитают из большего потенциала меньший.

Пример. Электродвижущая сила (э.д.с.) рассмотренного элемента равна:

$$\text{э.д.с.} = -0,13 - (-0,76) = 0,63 \text{ в}$$

$$E_{\text{Pb}} \quad E_{\text{Zn}}$$

Такую величину она будет иметь, если металлы погружены в растворы, где концентрация ионов равна 1 г-ион/л. При других концентрациях растворов величины электродных потенциалов будут иные. Их вычисляют по формуле:

$$E = E^0 + (0,058 / n) \times \lg C,$$

где E — искомый потенциал металла (в вольтах);

E^0 — его нормальный потенциал;

n — валентность ионов металла;

C — концентрация ионов в растворе (г-ион/л).

Пример. Какова электродвижущая сила элемента (э.д.с.), образованного цинковым электродом, опущенным в 0,1 М раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, и свинцовым электродом, опущенным в 2 М раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$?

Решение. Вычисляем потенциал цинкового электрода:

$$E_{\text{Zn}} = -0,76 + (0,058 / 2) \lg 0,1 = -0,76 + 0,029 \times (-1) = -0,79 \text{ В}.$$

Вычисляем потенциал свинцового электрода:

$$E_{\text{Pb}} = -0,13 + (0,058 / 2) \lg 2 = -0,13 + 0,029 \times 0,3010 = -0,12 \text{ В}.$$

Находим электродвижущую силу элемента:

$$\text{э.д.с.} = -0,12 - (-0,79) = 0,67 \text{ В.}$$

Электролиз

Это процесс разложения вещества электрическим током. Суть процесса заключается в том, что при пропускании электрического тока через раствор электролита (можно через расплавленный электролит) положительно заряженные ионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные — к аноду. Достигая электродов, ионы разряжаются, поэтому у электродов выделяются составные части растворенного электролита или водород и кислород из воды.

Для перевода различных ионов в нейтральные атомы или группы атомов требуется различное напряжение электрического тока. Одни ионы легче теряют свои заряды, другие — труднее. Степень легкости, с которой разряжаются ионы металлов, определяется положением металлов в ряду напряжений. Металл, стоящий в ряду напряжений левее, имеет больший отрицательный потенциал, чем тот, который стоит правее. При прочих равных условиях его ионы разряжаются труднее. Легче всего разряжаются ионы Au^{3+} , Ag^+ , труднее всего — Li^+ , Rb^+ , K^+ .

Если в растворе находятся ионы нескольких металлов, то первыми разряжаются ионы металла, у которого отрицательный потенциал меньше. Например, из раствора, в котором содержатся ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} , сперва выделяется металлическая медь. Величина потенциала металла зависит и от концентрации его ионов в растворе.

Легкость разряда ионов каждого металла изменяется в зависимости от их концентрации. Увеличение концентрации облегчает разряд ионов, уменьшение — затрудняет. Поэтому при электролизе раствора, содержащего ионы нескольких металлов, может случиться, что выделение более активного металла будет происходить раньше, чем выделение менее активного (если концентрация ионов первого металла значительна, а второго — очень мала).

В водных растворах солей (кроме ионов соли) всегда имеются ионы воды (H^+ и OH^-). Из них ионы водорода разряжаются легче, чем ионы всех металлов, предшествующих водороду в ряду напряжений. Ввиду ничтожной концентрации водородных ионов при электролизе всех солей (исключение — соли наиболее активных металлов) у катода происходит выделение металла, а не водорода. Лишь только при электролизе солей натрия, кальция и других металлов до алюминия включительно разряжаются ионы водорода и выделяется водород.

У анода разряжаются ионы кислотных остатков (или гидроксильные ионы воды). Если ионы кислотных остатков не содержат кислорода (Cl^- , S^{2-} , CN^- и др.), то разряжаются именно эти ионы. Гидроксильные ионы теряют свой заряд труднее. У анода выделяются Cl_2 , S и т. д. Если электролизу подвергаются соль кислородсодержащей кислоты или сама кислота, то разряжаются гидроксильные ионы. Ионы кислородных остатков теряют свой заряд труднее. Образующиеся при разряде гидроксильных ионов нейтральные группы OH сразу разлагаются по уравнению:



В результате у анода выделяется кислород.

Электролиз раствора хлорида никеля

Раствор содержит ионы Ni^{2+} и Cl^- . В малом количестве в нем находятся ионы H^+ и OH^- . При пропускании электрического тока ионы Ni^{2+} перемещаются к катоду, а ионы Cl^- — к аноду. Ионы Ni^{2+} принимают от катода по два электрона. Они превращаются в нейтральные атомы, которые выделяются из раствора. Катод покрывается никелем.

Ионы хлора отдают аноду электроны и превращаются в атомы хлора. Они соединяются попарно и образуют молекулы хлора. У анода выделяется хлор.

Значит, у катода происходит процесс восстановления, у анода — процесс окисления.

Электролиз раствора йодида калия

Йодид калия находится в растворе в виде ионов K^+ и I^- . При пропускании электрического тока ионы K^+ передвигаются к катоду, ионы I^- — к аноду. Поскольку калий стоит в ряду напряжений гораздо левее водорода, то у катода разряжаются водородные ионы воды. Образующиеся атомы водорода соединяются в молекулы H_2 . Следовательно, у катода выделяется водород.

По мере разряда ионов водорода диссоциируют все новые молекулы воды. У катода накапливаются гидроксильные ионы, а также ионы K^+ . Ионы K^+ непрерывно перемещаются к катоду. Образуется раствор KOH .

У анода происходит выделение йода. Ионы I^- разряжаются легче, чем гидроксильные ионы воды.

Электролиз раствора сульфата калия

Раствор содержит ионы K^+ , SO_4^{2-} и ионы H^+ и OH^- из воды. Поскольку ионы K^+ разряжаются труднее, чем ионы H^+ , а ионы SO_4^{2-} , чем ионы OH^- , следовательно, при пропускании тока у катода будут разряжаться ионы водорода, у анода — гидроксильные группы. Фактически будет происходить электролиз воды.

Вследствие разряда водородных и гидроксильных ионов воды и непрерывного перемещения ионов K^+ к катоду, а ионов SO_4^{2-} — к аноду, у катода образуется раствор щелочи (KOH), а у анода — раствор серной кислоты.

Электролиз раствора сульфата меди при медном аноде

В случаях, когда анод сделан из того же металла, соль которого находится в растворе, электролиз протекает следующим образом. Никакие ионы не разряжаются у анода, но сам анод постепенно растворяется. Он посылает в раствор ионы и отдает электроны источнику тока.

Весь процесс сводится к выделению меди на катоде и постепенному растворению анода. Количество $CuSO_4$ в растворе не изменяется.

Законы электролиза (М. Фарадей)

1. Весовое количество выделяемого при электролизе вещества пропорционально количеству протекшего через раствор электричества и практически не зависит от других факторов.
2. Равные количества электричества выделяют при электролизе из различных химических соединений эквивалентные количества веществ.
3. Для выделения из раствора электролита 1 грамм-эквивалента любого вещества нужно пропустить через раствор 96 500 кулонов электричества:

$$m_{(x)} = ((I \times t) / F) \times (M_{(x)} / n),$$

где $m_{(x)}$ — количество восстановленного или окисленного вещества (г);

I — сила пропускаемого тока (А);

t — время электролиза (с);

$M_{(x)}$ — молярная масса;

n — число приобретенных или отданных в окислительно-восстановительных реакциях электронов;

F — постоянная Фарадея (96 500 кул/моль).

С помощью этой формулы можно производить следующие расчеты:

- 1) вычислить количество вещества, выделяемого или разлагаемого определенным количеством электричества;
- 2) находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- 3) определять, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

Пример. Сколько граммов меди выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислой меди CuSO_4 тока силой 5 А в течение 10 мин?

Решение. Определим количество протекшего через раствор электричества:

$$Q = I \times t,$$

где I — сила тока в амперах;

t — время в секундах.

$$Q = 5A \times 600 \text{ с} = 3000 \text{ кулонов.}$$

Эквивалент меди (ат. масса 63,54) равняется $63,54 : 2 = 31,77$. Следовательно, 96 500 кулонов выделяют 31,77 г меди. Искомое количество меди:

$$m = (31,77 \times 3000) / 96\,500 = 0,98 \text{ г.}$$

Пример. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Поскольку 1 г-экв. водорода занимает при н. у. объем 11,2 л, то искомое количество электричества:

$$Q = (96\,500 \times 5,6) / 11,2 = 48\,250 \text{ кулонов.}$$

Определим время прохождения тока:

$$t = Q / I = 48250 / 10 = 48 \times 25 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

Пример. При пропускании тока через раствор серебряной соли на катоде выделилось за 10 мин 1 г серебра. Определите силу тока.

Решение: 1 г-экв. серебра равен 107,9 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти:

$$96\,500 / 107,9 = 894 \text{ кулона.}$$

$$\text{Отсюда сила тока: } I = 894 / (10 \times 60) = 1,5 \text{ А.}$$

Пример. Найти эквивалент олова, если при токе 2,5 А из раствора SnCl_2 за 30 мин выделяется 2,77 г олова.

Решение: количество электричества, прошедшее через раствор за 30 мин:

$$Q = 2,5 \times 30 \times 60 = 4500 \text{ кулонов.}$$

Поскольку для выделения 1 г-экв. требуется 96 500 кулонов, то эквивалент олова:

$$\mathcal{E}_{\text{Sn}} = (2,77 \times 96\,500) / 4500 = 59,4.$$

Раздел II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Оксиды

Оксиды — сложные соединения элемента с кислородом, в которых кислород имеет степень окисления -2 .

Практически все химические элементы образуют оксиды. Только трех элементов оксиды неизвестны — благородных газов гелия, неона и аргона.

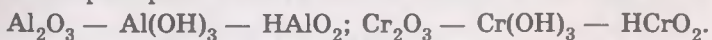
По химическим свойствам оксиды делятся на две группы, солеобразующие и несолеобразующие.

Несолеобразующие оксиды не проявляют никаких свойств и не образуют солей. Например, оксид углерода (II) CO , оксид кремния (II) SiO , оксид азота (I) N_2O .

Солеобразующие подразделяются на основные, амфотерные и кислотные. Солеобразующие оксиды способны образовывать кислоты, основания, соли. К ним относятся оксид натрия (I) Na_2O , оксид алюминия Al_2O_3 , оксид серы (IV) SO_2 .

Основные оксиды соответствуют основаниям. Их образуют только металлы. Примером таких оксидов являются Na_2O — NaOH ; CaO — Ca(OH)_2 ; MnO — Mn(OH)_2 .

Амфотерные оксиды характерны для металлов со степенью окисления $+3$, $+4$. В качестве гидратов им соответствуют амфотерные гидроксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства. Например:



Кислотные оксиды — те, которым соответствуют кислоты. Их образуют как металлы, так и неметаллы, проявляющие высокую степень окисления. Например: SO_3 — H_2SO_4 ; N_2O_5 — HNO_3 ; Mn_2O_7 — HMnO_4 .

Номенклатура. Общая формула:



где m — число атомов элемента;

n — число атомов кислорода.

Например, $\text{Cu}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{P}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$, $\text{Cl}_2^{+7}\text{O}_7^{-2}$, во всех этих соединениях кислород имеет степень окисления -2 .

По международной номенклатуре все названия оксидов оканчиваются на *-ид*. Если элемент образует несколько оксидов, то в названиях указывается степень окисления римской цифрой в скобках сразу после названия. Не запрещено использовать латинские приставки для указания количества элементов, входящих в молекулу оксида. Также применяются традиционные названия:

CaO — оксид кальция — негашеная известь;

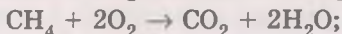
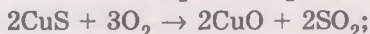
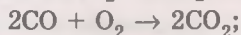
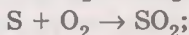
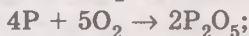
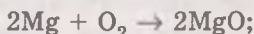
TiO_2 — оксид титана, или диоксид титана — титановые белила;

Na_2O — оксид натрия, или оксид динатрия;

MnO_2 — оксид марганца (IV), или диоксид марганца.

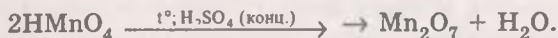
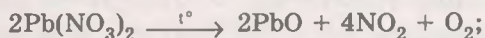
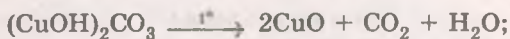
Получение. Получают оксиды несколькими путями:

- 1) взаимодействием простых и сложных веществ с кислородом:



- 2) разложением некоторых кислородсодержащих веществ (оснований, кислот, солей) при нагревании:





Химические свойства оксидов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Химические свойства оксидов

Основные оксиды	Кислотные оксиды
<i>Взаимодействие с водой</i>	
Образуется основание: $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	Образуется кислота: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$
<i>Взаимодействие с кислотой или основанием</i>	
При реакции с кислотой образуются соль и вода: $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{t^\circ} \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuO} + 2\text{HCl} \xrightarrow{t^\circ} \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	При реакции с основанием образуются соль и вода: $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
<i>Амфотерные оксиды взаимодействуют</i>	
С кислотами как основные: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	С основаниями как кислотные: $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
<i>Взаимодействие основных и кислотных оксидов между собой приводит к образованию солей</i>	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$	
<i>Восстановление до простых веществ</i>	
$3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} \rightarrow 2\text{P} + 5\text{CO}$	

Пероксиды

Особую группу кислородных соединений элементов составляют **пероксиды**. Их рассматривают как соли перекиси водорода H_2O_2 .

У пероксидов атомы кислорода связаны с атомами других элементов и между собой, образуя пероксидную группу $-\text{O}-\text{O}-$. Например, пероксид натрия Na_2O_2 . Степень окисления кислорода в пероксидах равна -1 .

Гидроксиды

Гидроксиды (основания) — сложные вещества, которые содержат атом металла и одну или несколько гидроксогрупп $-\text{OH}$. С точки зрения теории электролитической диссоциации, основания — сложные вещества, при диссоциации которых в водном растворе образуются катионы металла (или NH_4^+) и гидроксид — анионы OH^- .

Основания делятся по растворимости в воде:

- 1) растворимые (щелочи) — хорошо растворяются в воде (KOH , $\text{Sr}(\text{OH})_2$);
- 2) нерастворимые — не растворяются в воде ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$).

Амфотерные основания проявляют также свойства слабых кислот.

По числу гидроксогрупп основания делятся на:

- 1) одноосновные — содержат одну гидроксогруппу (NaOH , LiOH , KOH);
- 2) двухосновные — содержат две гидроксогруппы ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$);
- 3) трехосновные — три гидроксогруппы ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Номенклатура. Общая формула гидроксидов:



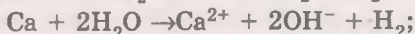
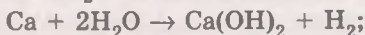
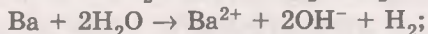
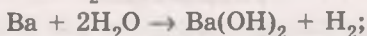
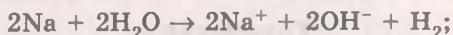
где m — число атомов элемента, равное степени окисления металла.

По международной номенклатуре в наименование этих соединений входят слово «гидроксид» и названия металла в родительном падеже. Если металл образует несколько оснований, то указывается степень его окисления. Например, NaOH — гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III); $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция (известковая вода, гашеная известь); CuOH — гидроксид меди (I).

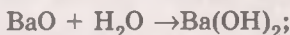
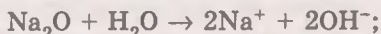
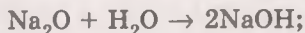
Получение. Существует несколько способов получения гидроксидов:

- 1) взаимодействие с активными металлами:





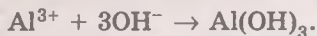
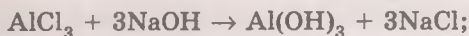
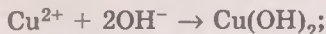
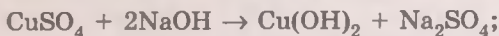
2) взаимодействие основных оксидов с водой:



Таковыми способами получают только растворимые основания.

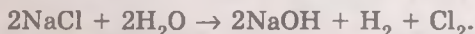
Основания щелочных и щелочноземельных металлов получают путем:

1) взаимодействия солей со щелочами:



Этим способом получают малорастворимые основания;

2) электролиза водных растворов солей:



Этот способ получения щелочи применяют в технике.

Химические свойства щелочей и нерастворимых оснований приведены в таблице 5.

Кислоты

Кислоты — сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка. С точки зрения теории электролитической диссоциации, кислоты — электролиты, которые при диссоциации в качестве катионов образуют только H^+ .

По составу кислоты делятся на:

1) кислородсодержащие — содержат атомы кислорода (HNO_3 , H_3AsO_4 , H_2SO_4 , HClO_2);

Таблица 5

**Химические свойства щелочей
и нерастворимых оснований**

Щелочи	Нерастворимые основания
Действие на индикаторы	
Лакмус — синий	—
Метилоранж — желтый	
Фенолфталеин — малиновый	
Взаимодействие с кислотными оксидами	
$2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$	—
Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации)	
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Обменная реакция с солями	
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$ $3\text{KOH} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{KNO}_3$	—
Термический распад	
—	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$

2) бескислородные — не содержат атомов кислорода (HCl , HBr , H_2S).

Кислоты делятся и по числу атомов водорода на:

- 1) одноосновные — содержат один атом водорода (HCl , HNO_3 , HPO_3 , HClO_4);
- 2) двухосновные — содержат два атома водорода (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2SeO_4);
- 3) трехосновные — содержат три атома водорода (H_3PO_4 , H_3AsO_4).

Общая формула кислот:



где n — число атомов водорода, равное заряду иона кислотного остатка, Ac — кислотный остаток.

Номенклатура. Названия кислородных кислот образуются от названия элемента с прибавлением окончаний *-ная*, *-вая* и слова «кислота». По мере понижения степени окисления суффиксы меняются в следующем порядке: *-оватая*, *-истая*, *-оватистая*. Например: $\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$ — хлорная

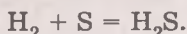
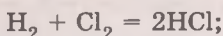
кислота, $\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$ — хлорноватая кислота, $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$ — хлористая кислота, HCl^{+1}O — хлорноватистая кислота.

Существуют элементы, которые в одной и той же степени окисления образуют несколько кислородсодержащих кислот. Тогда к названию кислоты с меньшим содержанием кислородных атомов добавляется приставка *мета-*, при наибольшем числе — приставка *орто-*. Например: HBO_2 — метаборная кислота, H_3BO_3 — ортоборная кислота; HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота.

Названия бескислородных кислот образуются от названия элемента с окончанием на -о и прибавлением слова «водородная». Например: HF — фтороводородная (плавиковая кислота); HCl — хлороводородная (соляная) кислота, H_2S — сероводородная.

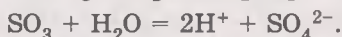
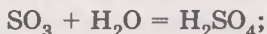
Получение. Кислоты получают:

- 1) взаимодействием простых веществ:



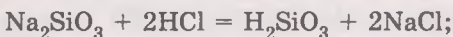
Этим способом могут быть получены только бескислородные кислоты;

- 2) взаимодействием кислотных оксидов с водой:



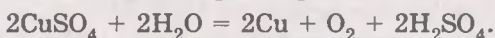
Этим способом получают кислородсодержащие кислоты;

- 3) взаимодействием солей с растворами сильных кислот:



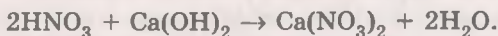
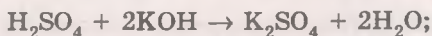
Этот способ применяется для получения кислот, не растворимых в воде, и кислот — слабых электролитов;

- 4) электролизом водных растворов солей:

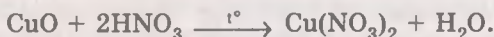


Химические свойства. При действии кислот на индикаторы лакмус дает красное окрашивание, метилоранж — розовое.

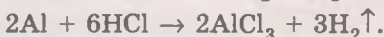
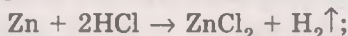
Реакция нейтрализации — взаимодействие кислот с основаниями:



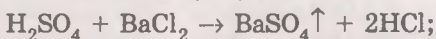
Кислоты взаимодействуют с основными оксидами:



Вступают в реакцию с металлами:



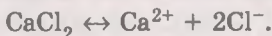
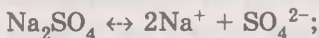
Взаимодействуют с солями (реакции обмена), в реакции выделяется газ или образуется осадок:



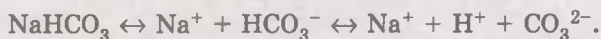
Соли

Это самый многочисленный класс неорганических соединений — продукты полного или частичного замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток. По составу соли делятся на средние, кислые, основные, двойные и комплексные.

Средние соли — продукты полного замещения атомами металла атомов водорода в молекуле кислоты или полного замещения гидроксогрупп в молекуле основания кислотным остатком ($\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$; $\text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{CuSO}_4$). При диссоциации дают только катионы металла (или NH_4^+):

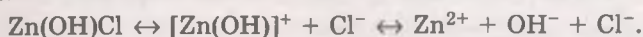


Кислые соли — продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла ($\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{NaHSO}_4$; $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$). При диссоциации дают катионы металла (NH_4^+), ионы водорода и анионы кислотного остатка:

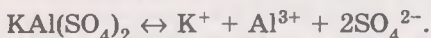


Основные соли — продукты неполного замещения гидроксогрупп в многоосновных основаниях кислотными остатками ($\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaOHCl}$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} - \text{FeOHCl}_2$).

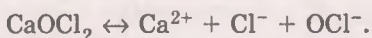
При диссоциации дают катионы металла, анионы гидроксидов и кислотного остатка:



Двойные соли состоят из двух ионов разных металлов и кислотного остатка ($\text{KAl(SO}_4)_2$, NH_4MgPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2$). При диссоциации дают два катиона и один анион:



Смешанные соли образованы одним катионом и двумя анионами:



Комплексные соли — вещества, в состав которых входят комплексные ионы (катионы или анионы), ион металла или кислотного остатка ($\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$, $[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Ni(H}_2\text{O)}_6]\text{Cl}_2$). Содержат сложные катионы или анионы:



В формулах комплексных соединений различают внутреннюю и внешнюю сферы. Внутренняя сфера, называемая координационной, выделяется квадратными скобками. Центральные атомы внутренней сферы называются комплексообразователем и лигандами (координированы вокруг центрального атома). Лиганды — анионы или молекулы, ковалентно связанные с центральным атомом. Координационное число комплексообразователя — число σ -связей, образуемых центральным атомом с лигандами.

Внешняя сфера соединения может состоять из:

- 1) катионов — отрицательно заряженных ионов;
- 2) анионов — положительно заряженных ионов;
- 3) отсутствовать — если заряд комплекса равен 0.

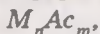
Например:

$\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$: $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ — внутренняя сфера; K^+ — внешняя сфера; Fe^{2+} — комплексообразователь, или центральный атом; CN^- — лиганд; 6 — координационное число;

$[\text{Ni(NH}_3)_6]\text{Cl}_2$: $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$ — внутренняя сфера; Cl^- — внешняя сфера; Ni^{2+} — комплексообразователь, или центральный атом; NH_3 — лиганд; 6 — координационное число;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^0$ — внутренняя сфера; внешняя сфера отсутствует; Pt^{4+} — комплексообразователь; NH_3 ; Cl^- — лиганды; 6 — координационное число (2 + 4).

Номенклатура. Общая формула соли:



где M — металл;

Ac — кислотный остаток;

n — число атомов металла, равное заряду иона кислотного остатка;

m — число ионов кислотного остатка, равное заряду иона металла.

Названия средних солей состоят из двух частей: названия кислотного остатка и катиона. Число катионов и анионов не указывается. Если металл проявляет различную степень окисления, то ее указывают (табл. 6).

Например: CuSO_4 — сульфат меди (II); NaCl — хлорид натрия.

Названия кислых солей образуются с добавлением приставки *гидро-* и, если необходимо, с соответствующим числительным. Например: NaHSO_4 — гидросульфат натрия; KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия.

Названия основных солей образуются с добавлением приставки *гидроксо-* и, если необходимо, с соответствующим числительным. Например: AlOHSO_4 — гидроксосульфат алюминия; $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — дигидроксохлорид железа (III).

Названия двойных солей состоят из двух частей: названия аниона и катионов. Число катионов и анионов не указывается. Если один и тот же металл проявляет различную степень окисления, то ее указывают. Например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат алюминия — калия; NH_4MgPO_4 — фосфат магния — аммония; $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат железа (II) — аммония.

Названия комплексных соединений состоят из двух частей: внутренней и внешней сферы. Внутренняя сфера называется одним словом. Названия лигандов оканчиваются соединительной гласной *-о-*. Для одноэлементных *-о-* добавляется к корню названия элемента (Cl^- — хлор-). Для многоэлементных гласная присоединяется к традицион-

ным или систематическим названиям (SO_3^{2-} — сульфито-; OH^- — гидроксо-; CN^- — циано-). Названия молекул лигандов оставляют без изменения (C_2H_4 — этилен; но H_2O называют аква-, NH_3 — амин-).

При названии соединений с комплексным анионом комплексообразователь называют по-латински, добавляя суффикс *-ат*. Степень окисления комплексообразователя указывают. Число лигандов обозначают с помощью греческих числительных: 1 — моно-, 2 — ди-, 3 — три-, 4 — тетра-, 5 — пента-, 6 — гекса-. Например: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — тетрагидроксоалюминат натрия; $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$ — тетрароданомеркурат (II) аммония.

При названии соединений с комплексным катионом комплексообразователь называют по-русски. Степень окисления комплексообразователя указывают. Например, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ — хлорид диамминсеребра (I); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_2$ — бромид гексааквакобальта (II).

В названии комплексного соединения, состоящего только из внутренней сферы, степень окисления комплексообразователя не указывается, она определяется исходя из электронной нейтральности комплекса. Название комплексообразователя приводится по-русски. Например, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ — трифторотриаквакобальт; $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ — тетрахлородиамминпланита.

Многие соли имеют традиционные названия, например:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — медный купорос;

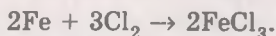
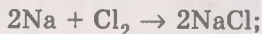
$\text{Pb}_2(\text{CO}_3) \cdot (\text{OH})_2$ — свинцовые белила;

NaHCO_3 — сода питьевая;

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль и др.

Получение. Большинство способов получения средних солей основано на взаимодействии веществ с противоположными свойствами:

1) взаимодействие металла с неметаллом:



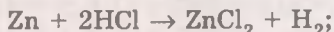
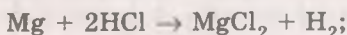
Этот метод можно применять только для солей бескислородных кислот;

Таблица 6

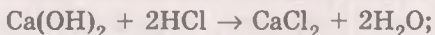
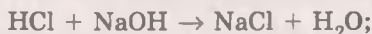
Номенклатура солей

Название кислоты	Название кислотного остатка	Название кислоты	Название кислотного остатка
HClO — хлорноватистая	ClO ⁻ — гипохлорит	HAsO ₂ — метамышьяковистая	AsO ₂ ⁻ — метаарсенит
HClO ₂ — хлористая	ClO ₂ ⁻ — хлорит	H ₃ AsO ₃ — ортомышьяковистая	AsO ₃ ³⁻ — ортоарсенит
HClO ₃ — хлорноватая	ClO ₃ ⁻ — хлорат	H ₃ AsO ₄ — мышьяковая	AsO ₄ ³⁻ — арсенат
HClO ₄ — хлорная	ClO ₄ ⁻ — перхлорат	H ₂ CO ₃ — угольная	CO ₃ ²⁻ — карбонат
HBrO — бромноватистая	BrO ⁻ — гипобромит	H ₂ CrO ₄ — хромовая	CrO ₄ ²⁻ — хромат
HBrO ₃ — бромноватая	BrO ₃ ⁻ — бромат	H ₂ Cr ₂ O ₇ — дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻ — дихромат
HNO ₂ — азотистая	NO ₂ ⁻ — нитрит	HMnO ₄ — марганцовая	MnO ₄ ⁻ — перманганат
HNO ₃ — азотная	NO ₃ ⁻ — нитрат	H ₂ MnO ₄ — марганцовистая	MnO ₄ ²⁻ — манганат
HIO ₃ — йодноватая	IO ₃ ⁻ — йодат	HPO ₃ — метафосфорная	PO ₃ ⁻ — метафосфат
HIO ₄ — метайодная	IO ₄ ⁻ — метаперйодат	H ₃ PO ₄ — ортофосфорная	PO ₄ ³⁻ — ортофосфат
H ₅ IO ₆ — ортойодная	IO ₆ ⁵⁻ — ортоперйодат	H ₄ P ₂ O ₇ — дифосфорная	P ₂ O ₇ ⁴⁻ — дифосфат
[H ₂ SO ₃] — сернистая	SO ₃ ²⁻ — сульфит	H ₂ SiO ₃ — метакремниевая	SiO ₃ ²⁻ — метасиликат
H ₂ SO ₄ — серная	SO ₄ ²⁻ — сульфат	H ₄ SiO ₄ — ортокремниевая	SiO ₄ ⁴⁻ — ортосиликат

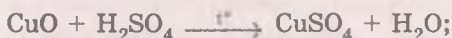
2) взаимодействие металлов с кислотами:



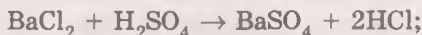
3) реакция нейтрализации (основания с кислотой):



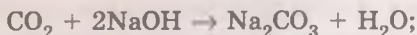
4) взаимодействие основных оксидов с кислотами:



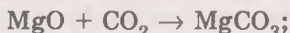
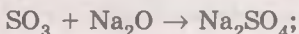
5) взаимодействие солей с кислотами:



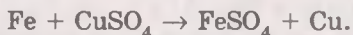
6) взаимодействие кислотных оксидов с основаниями:



7) взаимодействие кислотных и основных оксидов:

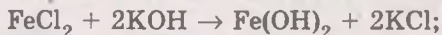


8) взаимодействие раствора соли с металлом:

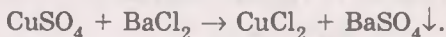


Металл, который вытесняет другой металл из раствора, должен быть более активным;

9) взаимодействие солей с растворимыми основаниями:



10) взаимодействие двух солей:



Возможна только при образовании малодиссоциирующего вещества, выпадения осадка или выделения газа.

Глава 2. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Единство и многообразие химических веществ очень ярко проявляются в их *генетической связи*. Она отражается в *генетических рядах*.

Наиболее важные признаки генетических рядов:

- 1) все вещества одного ряда должны быть образованы одним химическим элементом (например, $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$ — генетический ряд хлора);
- 2) вещества, образованные одним и тем же элементом, должны принадлежать к различным классам химических веществ (например, в вышеприведенном ряду: простое вещество \rightarrow кислота \rightarrow соль \rightarrow соль);
- 3) вещества, образующие генетический ряд элемента, должны связываться между собой взаимопревращениями. Полным называется ряд, если он начинается и заканчивается простым веществом, неполным — если он заканчивается другим веществом.

Генетический ряд образуют представители разных классов неорганических соединений, которые являются соединениями одного и того же химического элемента, объединенные взаимопревращениями и отражающие единство происхождения этих веществ.

Генетический ряд металла

Генетический ряд железа со степенями окисления +2 и +3: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}$.

Этот ряд полный, он начинается и заканчивается простым веществом — железом.

Уравнения реакций, с помощью которых можно получить все вещества ряда:

- 1) $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$;
- 2) $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_2 + 2\text{NaCl}$;
- 3) $\text{Fe(OH)}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $3\text{FeO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$;
- 5) $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$;
- 6) $\text{FeCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{NaCl}$;
- 7) $2\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 8) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}$.

Генетический ряд неметалла

Генетический ряд серы со степенями окисления +4 и +6: $S \rightarrow SO_2 \rightarrow H_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow S$.

Уравнения реакций для получения всех веществ ряда:

- 1) $S + O_2 \rightarrow SO_2$;
- 2) $SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$;
- 3) $H_2SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$;
- 4) $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2 + H_2O$;
- 5) $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$;
- 6) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$;
- 7) $Cu + 2H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$;
- 8) $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 2H_2O + 3S$.

Генетический ряд амфотерного элемента

Генетический ряд амфотерного металла — алюминия, который в зависимости от типа превращения проявляет кислотные и основные свойства (рис. 17).

Уравнения реакций, с помощью которых можно получить все вещества ряда:

- 1) $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$;
- 2) $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$;
- 3) $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$;
- 4) $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$;
- 5) $Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$;
- 6) $2AlCl_3 + 3Ca \rightarrow 3CaCl_2 + 2Al$;
- 7) $Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$;
- 8) $Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$.

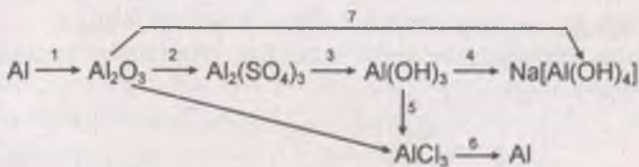


Рис. 17

Глава 3. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Водород

Водород (H) — первый элемент в периодической системе Д.И. Менделеева. Это наиболее распространенный элемент во Вселенной (92%). В коре земли его массовая доля составляет всего 1%.

Впервые водород был выделен в чистом виде Г. Кавендишем в 1766 г. А. Лавуазье в 1787 г. доказал, что водород является химическим элементом.

Атом водорода состоит из ядра и одного электрона. Электронная конфигурация — $1s^1$. Молекула водорода двухатомная. Тип связей — ковалентная неполярная.

Радиус атома — (0,08 нм);

потенциал ионизации (ПИ) — 13,6 эВ;

электроотрицательность (ЭО) — 2,1;

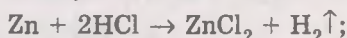
степени окисления — -1; +1.

Изотопы — см. рисунок 18.

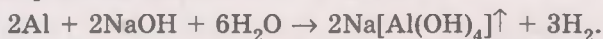
Физические свойства. Водород — бесцветный газ, не имеющий запаха, почти не растворимый в воде (в 100V H_2O растворяется 2V H_2). Температура кипения ($t_{\text{кип}}^\circ$) = -253°C , плавления ($t_{\text{пл}}^\circ$) = -259°C . Элемент легче воздуха, D (по воздуху) = 0,069.

Получение водорода:

- 1) при взаимодействии активных металлов с кислотами (неокислителями):

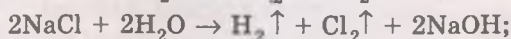
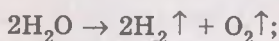


- 2) при взаимодействии алюминия (цинка) с водными растворами щелочей:



Эти два метода используются в лабораториях;

- 3) при электролизе воды и водных растворов щелочей и солей:



- 4) при пропускании паров воды над раскаленным углем при температуре 1000°C :

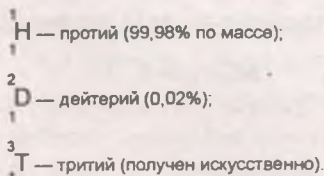
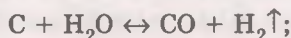
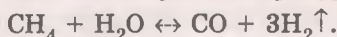


Рис. 18



5) при конверсии метана при температуре 900 °C:



Эти три метода используются в промышленности.

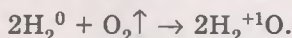
Способы собирания:

- 1) вытеснением воды;
- 2) вытеснением воздуха.

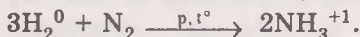
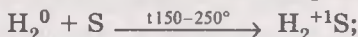
Химические свойства. Элемент мало активен, при нормальных условиях водород реагирует только с фтором.

Восстановительные свойства. Свои восстановительные свойства водород проявляет со следующими веществами:

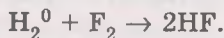
- 1) с неметаллами:



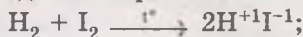
Реакция с кислородом проходит со взрывом при поджоге.



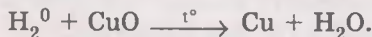
Данная реакция проходит в присутствии железного катализатора.



Реакция проходит со взрывом.



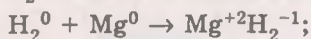
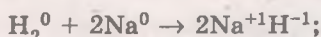
- 2) с оксидами металлов:



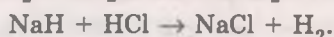
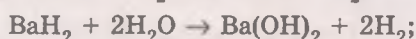
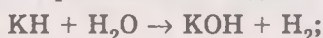
Данный метод называется методом получения малоактивных металлов Pb, Mo, W, Ni, Cu и иных из их оксидов.

Окислительные свойства. Свои окислительные свойства водород проявляет в следующих случаях:

- 1) в реакциях взаимодействия со щелочными и щелочно-земельными металлами:



- 2) гидриды MeH_n обладают сильными восстановительными свойствами за счет водорода в низшей степени окисления (-1). Они разлагаются водой и кислотами:



Применение. Использование водорода основано на его физических и химических свойствах. Как легкий газ он используется для наполнения аэростатов и дирижаблей (в смеси с гелием). Применяют водород для получения высоких температур: кислородно-водородным пламенем режут и сваривают металлы. Он используется для получения металлов из их оксидов, в химической промышленности — для получения аммиака из азота воздуха и искусственного жидкого топлива из угля; в пищевой промышленности — для гидрогенизации жиров [6, с. 154].

Вода

Вода (H_2O) — самое распространенное в природе химическое соединение. Запасы воды на Земле составляют: в морях и океанах — 1,4 млрд км³, в ледниках — 30 млн км³, в реках и озерах — 2 млн км³, в атмосфере — 14 тыс. км³. В живых организмах ее содержится 65%.

Молекула воды полярна. Угол $\text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{H} = 104,5^\circ$. Связь О-Н ковалентная полярная.

Вода — дипольный растворитель. Она растворяет многие газы, жидкие и твердые вещества.

Молекулы воды связаны между собой водородными связями (рис. 19).

Лед всегда плавает на поверхности водоема, плотность льда — 0,92 г/см³, максимальная плотность воды при +4 °С = 1 г/см³. При замерзании воды происходит расширение ее объема.

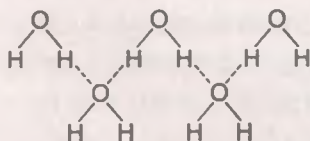


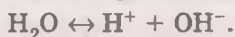
Рис. 19

У воды самая большая теплоемкость — в 3100 раз больше, чем у воздуха; в 4 раза больше, чем у горных пород.

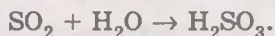
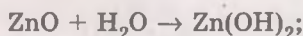
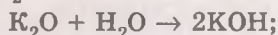
Физические свойства воды представлены в таблице 7.

С тяжелой водой химические реакции протекают медленно. Поэтому D_2O при длительном электролизе H_2O накапливается.

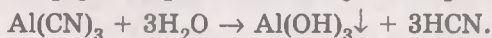
Химические свойства. Кисотно-основные свойства. Вода является слабым электролитом:



Вода является амфотерным веществом, реагирует и с основными оксидами (оксидами щелочных и щелочноземельных металлов), и с кислотными оксидами. Исключение составляет SiO_2 :



Гидролиз некоторых солей приводит к их полному разложению:

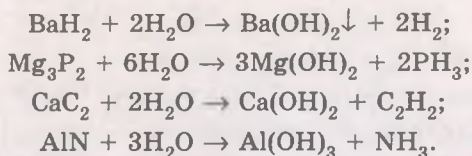


Вода разлагает гидриды, фосфиды, карбиды, нитриды и некоторые другие бинарные соединения активных металлов с неметаллами:

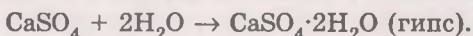
Таблица 7

Физические свойства воды

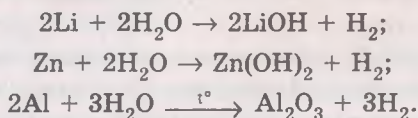
Физические свойства	D_2O	H_2O
Молекулярная масса	20	18
Плотность при 20 °C ($г/см^3$)	1,1050	0,9982
t кристаллизации (°C)	3,8	0
t кипения (°C)	101,4	100



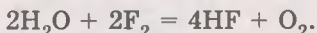
Молекулы воды, соединяясь с некоторыми солями, образуют кристаллогидраты:



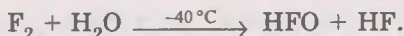
Окислительно-восстановительные свойства. С активными металлами, которые стоят в ряду напряжений металлов до Mg включительно, вода образует щелочь и водород, с металлами средней активности, которые стоят в ряду напряжений металлов от Mg до Pb, — оксид и водород:



При реакции с галогенами образуются различные продукты реакции. В отличие от других галогенов фтор окисляет воду:



Реакция диспропорционирования характерна для фтора и происходит при насыщении льда фтором при -40°C :



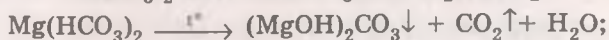
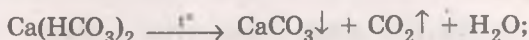
Если в состав воды входит изотоп водорода дейтерий, то она называется тяжелой водой (D_2O).

Жесткость воды. Природная вода, которая содержит ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , называется жесткой. При кипячении она образует накипь. В такой воде не развариваются пищевые продукты, а моющие средства не дают пены.

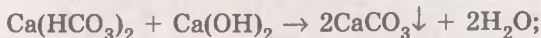
Карбонатная (временная) жесткость обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, некарбонатная (постоянная) жесткость — хлоридов и сульфатов. Общая жесткость воды — сумма карбонатной и некарбонатной жесткости.

Способы устранения жесткости воды:

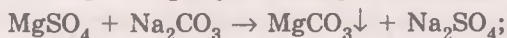
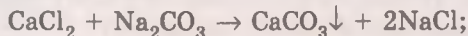
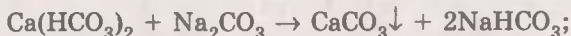
- 1) кипячение:



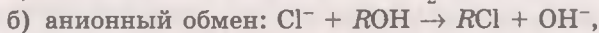
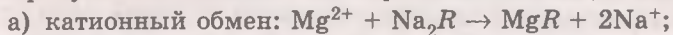
2) добавление к жесткой воде гашеной извести:



3) добавление к жесткой воде соды:



4) пропускание жесткой воды через ионнообменную смолу:



где R — сложный органический радикал.

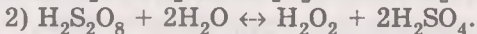
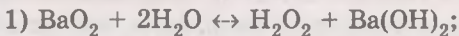
Чтобы избавиться от временной жесткости, используют все четыре способа, для постоянной — только два последних.

Пероксид водорода

Пероксид водорода, или перекись, (H_2O_2) был открыт в 1818 г. Л.Ж. Тенаром. Ученый воздействовал разбавленной кислотой на BaO_2 , при этом перекиси он дал название «окисленная вода».

Физические свойства. Пероксид — бесцветная жидкость, которую можно перегонять без разложения при пониженном давлении. Температура плавления — $-0,8^\circ\text{C}$, кипения — $+152,8^\circ\text{C}$.

Получение пероксида водорода — путем гидролиза его производных:



Почти всегда применяется второй вариант. Этот способ называется электрохимическим. Из надсерной кислоты, произведенной анодным окислением серной кислоты, полученные слабые растворы перекиси концентрируют в керамиковых колоннах.

Также пероксид можно получить из некоторых веществ, способных окисляться при нормальной температуре, или

основываясь на способности некоторых веществ окисляться при обыкновенной температуре. Например, при введении O_2 в раствор гидразобензола в бензоле получается 94%-ный раствор H_2O_2 с выходом до 97%.

Химические свойства. Пероксид разлагается:



На свету и при нагревании данная реакция протекает со взрывом. Избежать этого можно только при использовании катализаторов (MnO_2 , каталазы).

Пероксид водорода проявляет окислительные и восстановительные свойства.

Применение. Перекись применяют:

- 1) для отбеливания шелка, шерсти, пера, мехов, воска и т. п.;
- 2) для восстановления первоначального цвета краски в картинах (реставрации);
- 3) для консервации молока;
- 4) как дезинфицирующее средство;
- 5) в реактивной технике.

Хранят пероксид водорода в специальных пластмассовых или алюминиевых тарах.

Глава 4. ГАЛОГЕНЫ

Общая характеристика

Название «галогены» происходит от греческих слов *halos* — «соль» и *genes* — «образующий». Галогены являются элементами главной подгруппы VII группы периодической системы. К ним относятся: фтор, хлор, бром, йод, астат.

Электронное строение и некоторые свойства атомов и молекул галогенов представлены в таблице 8.

Общая электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2np^5 .

С возрастанием порядкового номера элементов увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность и ослабевают неметаллические свойства, металлические свойства увеличиваются.

Таблица 8

**Электронное строение и некоторые свойства атомов
и молекул галогенов**

Символ элемента	F	Cl	Br	I	At
Порядковый номер	9	17	35	53	85
Строение внешнего электронного слоя	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$	$6s^2 6p^5$
Энергия ионизации, эв	17,42	12,97	11,84	10,45	~9,2
Сродство атома к электрону, эв	3,45	3,61	3,37	3,08	~2,8
ЭО	4,0	3,0	2,8	2,5	~2,2
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133	—
Межъядерное расстояние в молекуле Э_2 , нм	0,142	0,199	0,228	0,267	—
Энергия связи в молекуле Э_2 (25 °С), кДж/моль	159	243	192	157	109
Степени окисления	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	—
Агрегатное состояние	Бледно-зеленый газ	Зелено-желтый газ	Бурая жидкость	Темно-фиолетовые кристаллы	Черные кристаллы
Температура плавления (°С)	-219	-101	-8	114	227
Температура кипения (°С)	-183	-34	58	185	317
Плотность ($\text{г} \times \text{см}^{-3}$)	1,51	1,57	3,14	4,93	—
Растворимость в воде ($\text{г} / 100 \text{ г воды}$)	реагирует с водой	2,5 : 1 по объему	3,5	0,02	—

Галогены являются сильными окислителями. Окислительная способность элементов уменьшается с увеличением атомной массы.

Все молекулы галогенов состоят из двух атомов.

С увеличением атомной массы окраска элементов становится более темной, температуры плавления и кипения возрастают, увеличивается плотность. С увеличением атомной массы сила галогеноводородных кислот возрастает.

Галогены могут взаимодействовать друг с другом (например, BrCl).

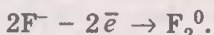
Фтор и его соединения

Фтор

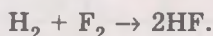
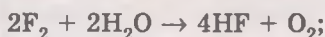
Элемент *фтор* (F_2) был открыт в 1886 г. А. Муассаном.

Физические свойства. Фтор — газ светло-желтого цвета, имеющий температуру плавления -219°C и температуру кипения -183°C .

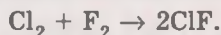
Получение. Получают фтор путем электролиза расплава гидрофторида калия KHF_2 :



Химические свойства. Фтор является самым сильным окислителем из всех известных веществ:



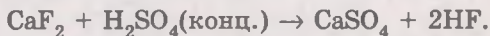
Данная реакция проходит со взрывом:



Фтористый водород

Физические свойства. Фтористый водород — бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Температура плавления $-83,5^\circ\text{C}$, кипения — $-19,5^\circ\text{C}$.

Получение. Получают фтористый водород при реакции фторидов с серной кислотой:

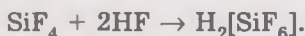
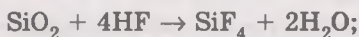


Химические свойства. Раствор HF в воде превращается в слабую кислоту (плавиковую):



Соли плавиковой кислоты называются *фторидами*.

Плавиковая кислота растворяет стекло:



$\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ называется гексафторкремниевой кислотой.

Хлор и его соединения

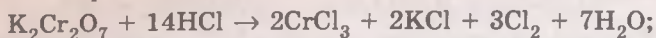
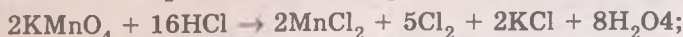
Хлор

Элемент *хлор* (Cl_2) был открыт в 1884 г. К. Шеелем.

Физические свойства. Газ желто-зеленого цвета с температурой плавления $-101^\circ C$ и температурой кипения $-34^\circ C$.

Получение. Хлор получают:

- 1) путем окисления ионов Cl^- сильными окислителями или электрическим током:

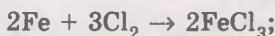
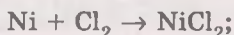
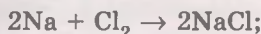


- 2) промышленным способом (электролизом раствора $NaCl$):

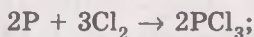
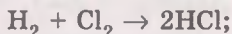


Химические свойства. Хлор является сильным окислителем. Он вступает в следующие реакции:

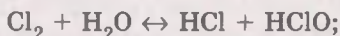
- 1) с металлами:



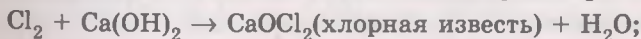
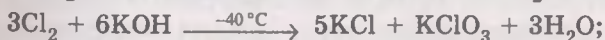
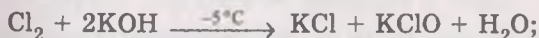
- 2) с неметаллами:



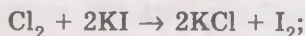
- 3) с водой:



- 4) со щелочами:



- 5) вытесняет бром и йод из галогеноводородных кислот и их солей:

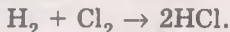


Хлористый водород

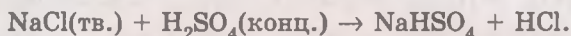
Физические свойства. Хлористый водород — бесцветный газ с резким запахом, ядовитый, тяжелее воздуха, хорошо растворим в воде (1 : 400). Температура плавления -114°C , кипения -85°C .

Получение.

1. Промышленным синтетическим способом:



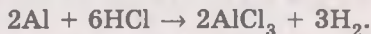
2. В лабораториях получают хлористый водород гидро-сульфатным способом:



Химические свойства. Раствор HCl в воде образует соляную кислоту (сильная кислота):



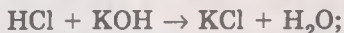
Реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода:



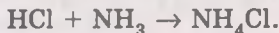
Вступает во взаимодействие с оксидами металлов:



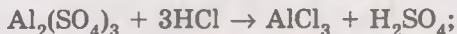
и с основаниями:



С аммиаком:



С солями:

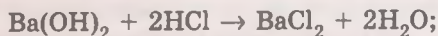
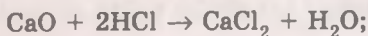
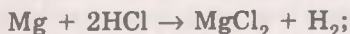
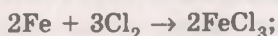


Качественная реакция на обнаружение анионов Cl^- в растворе — образование белого осадка хлорида серебра, нерастворимого в минеральных кислотах.

Хлориды металлов

Это соли соляной кислоты. Их получают путем взаимодействия металлов с хлором. Также можно воспользоваться реакциями соляной кислоты с металлами, их окси-

дами и гидроксидами; реакция идет путем обмена с некоторыми солями:

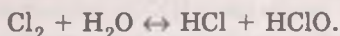


Многие хлориды растворимы в воде. Исключение: хлорид серебра, хлорид свинца, хлорид одновалентной ртути.

Хлорноватистая кислота

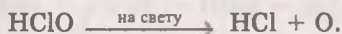
Физические свойства. Хлорноватистая кислота (HCl^{+1}O , $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$) существует только в виде разбавленных водных растворов.

Получение. Вещество получают при реакции:

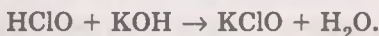


Химические свойства. HClO — слабая кислота. Она является сильным окислителем.

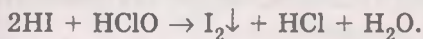
Кислота разлагается с выделением атомарного кислорода:



При реакции со щелочами образуются соли — гипохлориты:



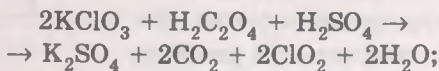
Вступает в реакцию с соединениями водорода:

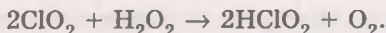


Хлористая кислота

Физические свойства. Существует только в водных растворах.

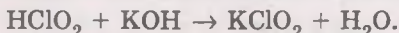
Получение. Хлористая кислота ($\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$, $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}=\text{O}$) образуется при взаимодействии между собой пероксида водорода и оксида хлора (IV). Оксид хлора (IV) получают из бертолетовой соли и щавелевой кислоты в среде H_2SO_4 :





Химические свойства. HClO_2 — слабая кислота. Является сильным окислителем.

Соли хлористой кислоты называются хлоритами:



Хлористая кислота при длительном хранении разлагается, так как является неустойчивым соединением:



Хлорноватая кислота

Физические свойства. Хлорноводородная кислота ($\text{HCl}^{+5}\text{O}_3$) (рис. 20) является устойчивым соединением только в водном растворе.

Получают кислоту при реакции:

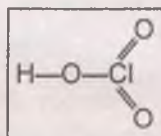
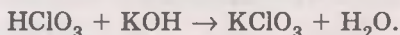
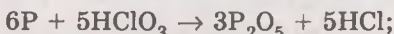


Рис. 20

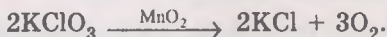
Химические свойства. HClO_3 является сильной кислотой и сильным окислителем. Соли хлорноватой кислоты называются **хлоратами**:



KClO_3 называется **бертолетовой солью**. Ее можно получить при пропускании хлора через подогретый (40°C) раствор KOH :



Бертолетову соль используют как окислитель. При нагревании она разлагается:



Хлорная кислота

Физические свойства. Хлорная кислота ($\text{HCl}^{+7}\text{O}_4$) (рис. 21) — это бесцветная жидкость с температурой плавления -101°C и температурой кипения $+25^\circ\text{C}$.

Получают кислоту при реакции:

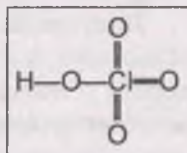
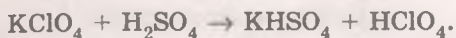


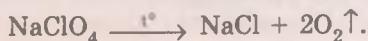
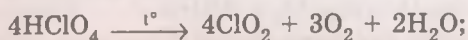
Рис. 21



Химические свойства. HClO_4 является очень сильной кислотой и очень сильным окислителем. Соли хлорной кислоты называются перхлоратами:



При нагревании хлорная кислота и ее соли разлагаются:



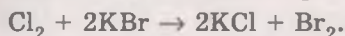
Бром и его соединения

Бром

Бром (Br_2) был открыт Ж. Баларом в 1826 г.

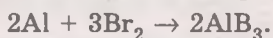
Физические свойства. Бурая жидкость с тяжелыми ядовитыми парами, имеющая неприятный запах. Плотность — 3,14 г/см³, температура плавления -8 °С, кипения +58 °С.

Получение. Для получения брома его ионы Br^- окисляют сильными окислителями:

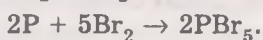
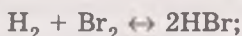


Химические свойства. В свободном состоянии бром является сильным окислителем. Его водный раствор, который содержит 3,5% брома («бромная вода»), используется как слабый окислитель.

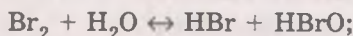
Бром реагирует с металлами с образованием соли:



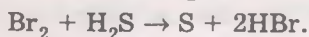
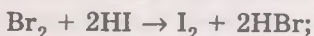
Вступает во взаимодействие с неметаллами:



Реагирует с водой и щелочами:



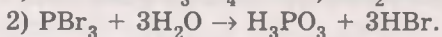
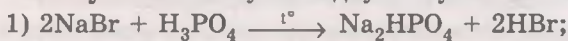
Реагирует с сильными восстановителями:



Бромистый водород

Физические свойства. Бромистый водород (HBr) — бесцветный газ, хорошо растворимый в воде. Температура кипения -67°C , плавления -87°C .

Получение. Получают двумя путями:



Химические свойства. Водный раствор бромистого водорода называется бромистоводородной кислотой. Она является еще более сильной, чем соляная. Вступает в те же реакции, что и HCl.

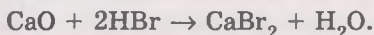
Диссоциация:



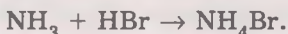
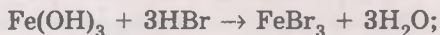
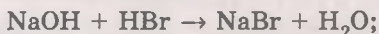
Бромистый водород вступает в реакции с металлами, которые стоят в ряду напряжения до водорода:



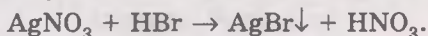
и с оксидами металлов:



Реагирует с основаниями и аммиаком:

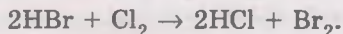
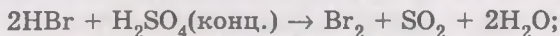


С солями:



Соли бромистоводородной кислоты называются бромиды. В последней реакции происходит образование желтого, нерастворимого в кислотах осадка бромида серебра. Данная реакция является качественной на наличие аниона Br^- в растворе.

HBr — сильный восстановитель:



Из кислородных кислот брома известны: слабая бромноватистая (HBr^{+1}O), сильная бромноватая ($\text{HBr}^{+5}\text{O}_3$).

Йод и его соединения

Йод

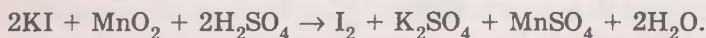
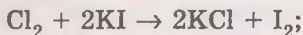
Йод (I_2) был открыт В. Куртуа в 1811 г.

Физические свойства. Йод — кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета с металлическим блеском.

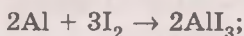
Плотность — $4,9 \text{ г/см}^3$, температура плавления $+114^\circ\text{C}$, кипения $+185^\circ\text{C}$.

Хорошо растворим в органических растворителях (спирте, CCl_4).

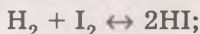
Получение. Получают йод путем окисления ионов I^- сильными окислителями:



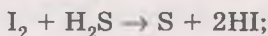
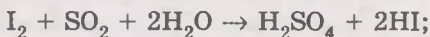
Химические свойства. Йод вступает во взаимодействие с металлами:



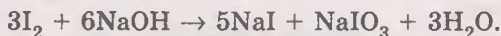
с водородом:



с сильными восстановителями:



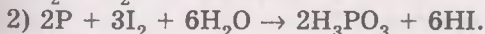
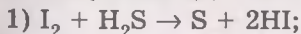
со щелочами:



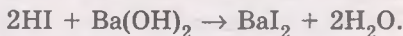
Йодистый водород

Физические свойства. Йодистый водород (HI) — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде. Температура кипения -35°C , плавления -51°C .

Получение. Для получения HI используют 2 реакции:

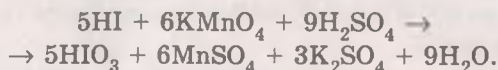
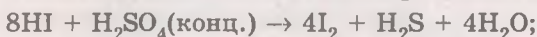
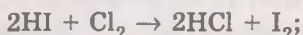


Химические свойства. Раствор HI в воде — сильная йодистоводородная кислота:

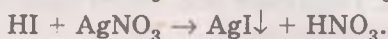
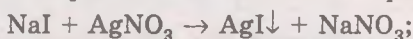


Соли йодистоводородной кислоты называются йодидами (другие реакции HI см. св-ва HCl и HBr).

HI является очень сильным восстановителем:



Качественные реакции на анионы I^- в растворе:



Образуется темно-желтый осадок йодида серебра, нерастворимый в кислотах.

Йодноватая кислота

Физические свойства. Йодноватая кислота (HI^{+5}O_3) — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления $+110^\circ\text{C}$. Хорошо растворима в воде.

Получение. Реакция получения:



Химические свойства. HIO_3 — сильная кислота, является сильным окислителем. Ее соли называются *йодатами*.

Йодная кислота

Физические свойства. Йодная кислота ($\text{H}_5\text{I}^{+7}\text{O}_6$) — кристаллическое гигроскопичное вещество, хорошо растворимое в воде. Температура плавления $+130^\circ\text{C}$.

Химические свойства. $\text{H}_5\text{I}^{+7}\text{O}_6$ — слабая кислота, является сильным окислителем. Ее соли называются *перйодатами*.

Глава 5. ПОДГРУППА КИСЛОРОДА

Общая характеристика

Общая характеристика элементов главной подгруппы VI группы (подгруппы кислорода) представлена в таблице 9.

Кислород

Кислород (O_2) был открыт К.В. Шееле в 1772 г., Дж. Пристли — в 1774 г. Он является самым распространенным элементом на Земле. В воздухе его содержится 21% по объему, в земной коре — 49% по массе, в гидросфере — 89% по массе. Кислород входит также в состав живых организмов — до 65% по массе.

Строение атома кислорода показано на рисунке 22.

Физические свойства. Бесцветный газ, без вкуса и запаха. В 100V H_2O растворяется 3V O_2 (н. у.). Температура кипения $-183^\circ C$, плавления $-219^\circ C$, d по воздуху = 1,1.

Получение. Кислород получают:

- 1) путем перегонки жидкого воздуха (промышленный способ);
- 2) путем разложения некоторых кислородосодержащих веществ (лабораторный способ):

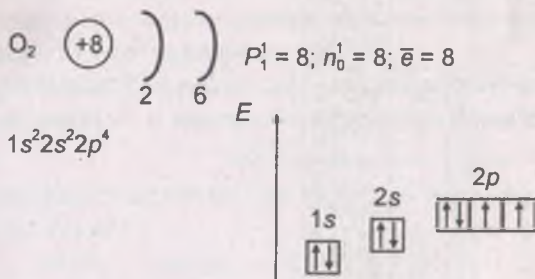
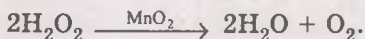
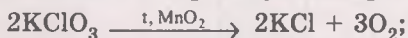
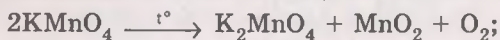


Рис. 22

Таблица 9

Электронное строение и физические свойства элементов группы кислорода

№	Элемент	A_r	Электронная конфигурация	Атомный радиус, им	ПИ эВ	ЭО	Степени окисления	t пл., °С	t кип., °С	Плотность, г/см ³
8	Кислород (O)	15,9994	[He] $2s^2 2p^4$	0,066	14,5	3,5	-2, -1, +1, +2	-218,4	-182,9	1,2 (-183°C)
16	Сера (S)	32,06	[Ne] $3s^2 3p^4$	0,105	10,5	2,6	-2, +2, +3, +4, +5, +6	112,8	444,67	2,07
34	Селен (Se)	78,96	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$	0,116	9,8	2,01	-2, +4, +6	217	1390	4,8
52	Теллур (Te)	127,60	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$	0,143	8,6	1,9	-3, +3, +4, +5	450	1750	6,68
84	Полоний (Po)	208,98	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	0,176	7,8	1,76	+2, +4	282	962	9,32

Способы собирания — вытеснением воды и вытеснением воздуха.

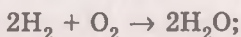
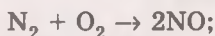
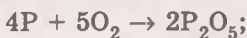
Химические свойства. Процесс взаимодействия веществ с кислородом называется *окислением*.

С кислородом реагируют почти все элементы, исключение составляют Au, Pt, He, Ne и Ar.

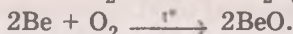
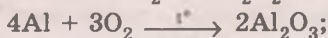
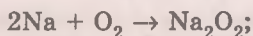
Во всех реакциях кислород является окислителем, исключение составляет реакция с фтором:



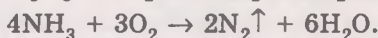
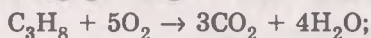
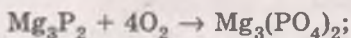
Реакции с неметаллами:



с металлами:



Кислород взаимодействует со сложными веществами:

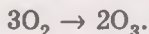


Озон

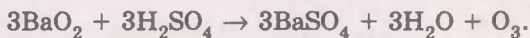
Озон (O_3) — аллотропная модификация кислорода.

Физические свойства. Озон — газ, имеющий запах свежей хвои, бесцветный, растворимый в воде. Температура кипения -112°C , плавления -193°C .

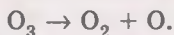
Получение. Во время грозы озон образуется в природе, в лаборатории — в озонаторе. Общая реакция получения:



Возможно получение при действии серной кислоты на пероксид бария:



Химические свойства. Озон неустойчив:



Является сильным окислителем:



Обесцвечивает красящие вещества, отражает УФ-лучи, уничтожает микроорганизмы.

Сера и ее соединения

Сера

Физические свойства. Сера (S) — твердое кристаллическое вещество желтого цвета, нерастворимое в воде и водой не смачивающееся (плавает на поверхности). Температура кипения + 445 °С.

Аллотропия

Ромбическая (α-сера) — S₈. Температура плавления + 113 °С, плотность 2,07 г/см³.

Это наиболее устойчивая модификация (рис. 23).

Моноклинная (β-сера) — темно-желтые «иглы» с температурой плавления +119 °С, плотностью 1,96 г/см³. Устойчива при температуре более 96 °С. При обычных условиях превращается в ромбическую.

Пластическая сера — коричневая резиноподобная (аморфная) масса (рис. 24).

Неустойчива, при затвердевании превращается в ромбическую.

Строение атома. Размещение электронов по уровням и подуровням — см. рисунок 25.

Получение. Промышленный метод — выплавление из руды с помощью водяного пара.

Серу также получают:

- 1) неполным окислением сероводорода (при недостатке кислорода):

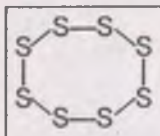
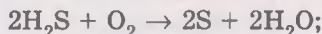


Рис. 23

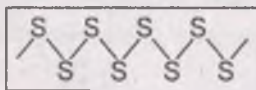
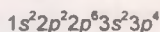
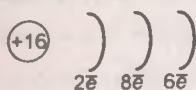


Рис. 24



Размещение электронов по орбиталям
(последний слой)

Степень окисления Валентность

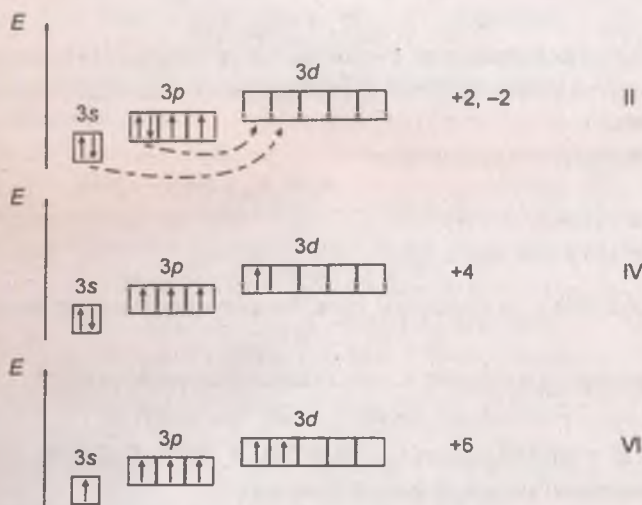
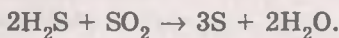


Рис. 25

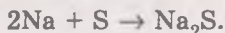
2) реакцией Вакенродера:



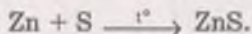
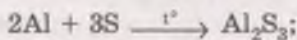
Химические свойства. Окислительные свойства. Общая реакция:



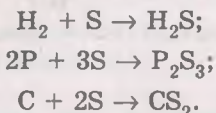
Сера вступает в реакцию со щелочными металлами без нагревания:



С остальными металлами реагирует при повышенной температуре. Исключения составляют Au, Pt:

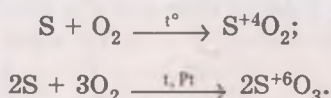


С некоторыми неметаллами сера образует бинарные соединения:

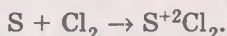


Восстановительные свойства. Сера проявляет свои восстановительные свойства в реакциях с сильными окислителями.

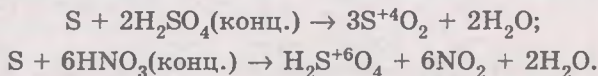
Реакция с кислородом:



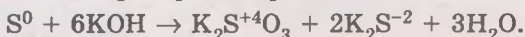
Реакция с галогенами (исключение составляет йод):



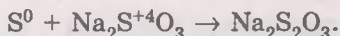
Элемент реагирует с кислотами-окислителями:



Реакция диспропорционирования:



Сера растворяется в концентрированном растворе сульфита натрия:



Полученная соль называется **тиосульфат натрия** (рис. 26).

Применение. Серу применяют для вулканизации каучука, получения эбонита, в производстве спичек, пороха, в борьбе с вредителями сельского хозяйства, для медицинских целей (серные мази для лечения кожных заболеваний), для получения серной кислоты и т. д.

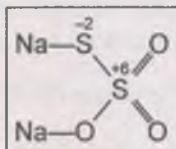


Рис. 26

Сероводород

Физические свойства. Сероводород (рис. 27) — бесцветный газ с запахом тухлых яиц, ядовит. Растворяется в воде (в одном объеме H_2O растворяется три объема H_2S при н. у.). Температура плавления -86°C , кипения -60°C .

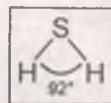
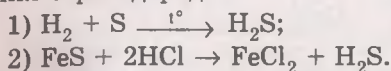
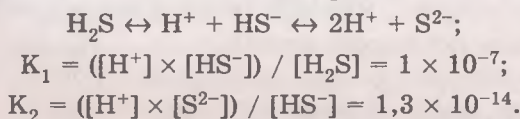


Рис. 27

Получение. Применяют 2 реакции получения сероводорода:

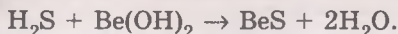


Химические свойства. Раствор H_2S в воде — слабая двухосновная кислота. Диссоциация проходит в две ступени:

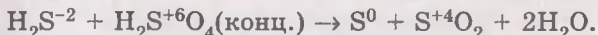
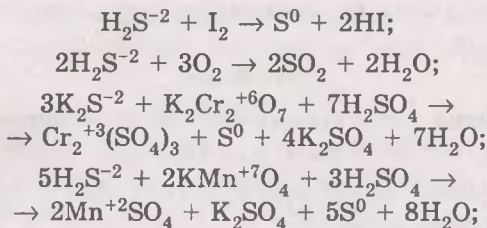


Сероводородная кислота образует два ряда солей: средние — сульфиды, кислые — гидросульфиды.

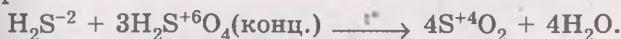
Взаимодействует с основаниями с образованием соли:



H_2S и ее соли проявляют сильные восстановительные свойства за счет серы, находящейся в низшей степени окисления -2 :



При нагревании реакция идет с образованием диоксида серы:

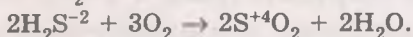


Сероводород окисляется в следующих случаях:

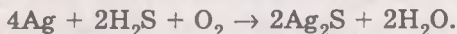
1) при недостатке O_2 :



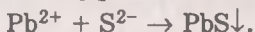
2) при избытке O_2 :



При взаимодействии сероводорода с серебром металл чернеет:



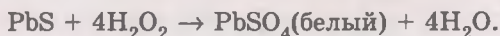
Качественная реакция на сероводород и растворимые сульфиды — образование темно-коричневого (почти черного) осадка PbS :



Использование свинцовых белил является одной из причин потемнения старых картин.

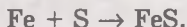
В атмосферном воздухе всегда присутствуют следы сероводорода, который образуется при гниении белков или выбрасывается промышленными комплексами. Свинцовые белила, взаимодействуя с сероводородом, превращаются в PbS , который, как было указано, имеет черно-коричневый цвет.

Взаимодействуя с пероксидом водорода, сульфид свинца переходит в сульфат белого цвета, поэтому данной реакцией пользуются при реставрации картин:

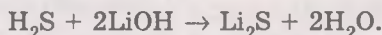


Сульфиды

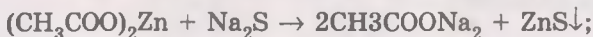
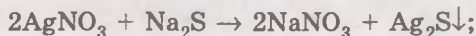
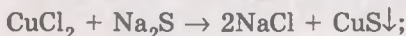
Получение путем нагревания металла с серой:

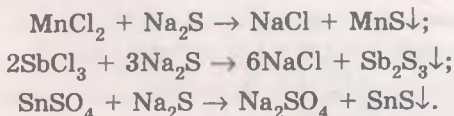


Растворимые сульфиды получают путем воздействия сероводорода на щелочи:

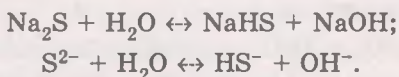


Нерастворимые сульфиды можно получить с помощью реакций обмена:

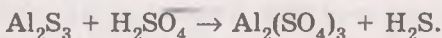




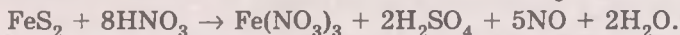
Химические свойства. Растворимые сульфиды сильно гидролизуются, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию:



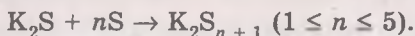
Сульфиды металлов, которые стоят в ряду напряжения левее железа (включительно), растворимы в растворах сильных кислот:



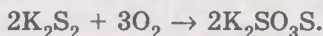
Нерастворимые сульфиды превращаются в растворимые под действием концентрированной HNO_3 :



Водорастворимые сульфиды могут растворять серу с образованием полисульфидов:



Полисульфиды в процессе окисления превращаются в тиосульфаты:



На различной растворимости сульфидов и разной окраске многих из них основан качественный анализ катионов.

Оксид серы (IV)

Оксид серы IV (SO_2 , рис. 28) называется *сернистым ангидридом* (сернистым газом).

Физические свойства. Сернистый ангидрид — бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворимый в воде (в одном объеме H_2O растворяется сорок объемов SO_2 при н. у.). Температура плавления $-75,5^\circ\text{C}$, кипения -10°C .

Обесцвечивает многие красители, убивает микроорганизмы.

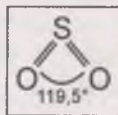
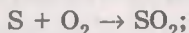


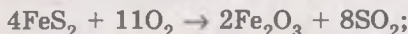
Рис. 28

Получение. Ангидрид образуется:

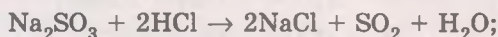
- 1) при сжигании серы в кислороде:



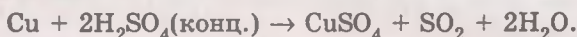
- 2) при окислении сульфидов:



- 3) при обработке солей сернистой кислоты минеральными кислотами:



- 4) при окислении металлов концентрированной серной кислотой:



Химические свойства. Сернистый ангидрид является кислотным оксидом. При его растворении в воде образуется слабая неустойчивая сернистая кислота H_2SO_3 . Она существует только в водном растворе:

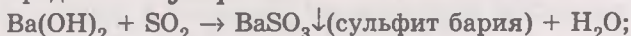


$$K_1 = ([\text{H}^+] \times [\text{HSO}_3^-]) / [\text{H}_2\text{SO}_3] = 1,6 \times 10^{-2};$$

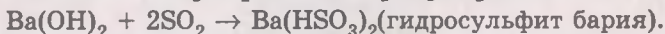
$$K_2 = ([\text{H}^+] \times [\text{SO}_3^{2-}]) / [\text{HSO}_3^-] = 1,3 \times 10^{-7}.$$

H_2SO_3 образует два ряда солей:

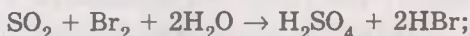
- 1) средние — **сульфиты**:



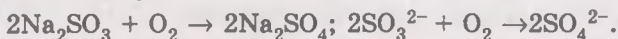
- 2) кислые — **бисульфиты, гидросульфиты**:



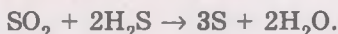
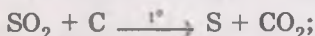
Реакции окисления ($\text{S}^{+4} - 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{+6}$):



Водные растворы сульфитов щелочных металлов окисляются на воздухе:



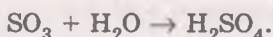
Реакции восстановления ($\text{S}^{+4} + 4\bar{e} \rightarrow \text{S}^0$):



Оксид серы (VI)

Оксид серы VI (SO_3) называется *серным ангидридом*.

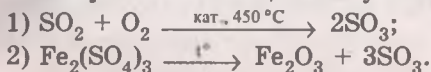
Физические свойства. Серный ангидрид — бесцветная летучая жидкость, имеющая температуру плавления $+17^\circ\text{C}$, кипения — $+66^\circ\text{C}$. На воздухе он «дымит» и сильно поглощает влагу:



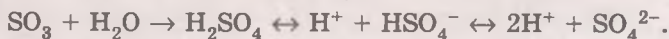
Хранят ангидрид в запаянных сосудах.

Твердый SO_3 существует в трех модификациях. Он хорошо растворим в 100%-ной серной кислоте. Данный раствор называется олеумом.

Получение. Реакции получения:



Химические свойства. Серный ангидрид является кислотным оксидом. При растворении в воде дает сильную двухосновную серную кислоту:



H_2SO_4 образует два ряда солей:

- 1) средние — *сульфаты*: $2\text{NaOH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
 - 2) кислые — *гидросульфаты*: $\text{NaOH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{NaHSO}_4$.
- SO_3 — сильный окислитель.

Серная кислота

Физические свойства. Серная кислота (H_2SO_4 , рис. 29) — тяжелая маслянистая жидкость, нелетучая, при сильном нагреве хорошо растворима в воде. Ее еще называют «купоросное масло». Плотность вещества $1,84 \text{ г/см}^3$, температура плавления $+10,3^\circ\text{C}$, кипения $+296^\circ\text{C}$. Серная кислота гигроскопична, обладает водоотнимающими свойствами (обугливает бумагу, дерево, сахар).

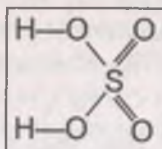


Рис. 29

Помните: кислоту следует вливать малыми порциями в воду, а не наоборот!

Получение серной кислоты идет в несколько стадий:

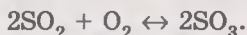
1-я стадия — в печи для обжига колчедана. Уравнение реакции:



Процесс гетерогенный, для его протекания необходимо несколько условий:

- 1) измельчение железного колчедана (пирита);
- 2) использование метода «кипящего» слоя;
- 3) при $t = 800^\circ\text{C}$ требуется отвод лишнего тепла;
- 4) увеличение концентрации кислорода в воздухе.

2-я стадия — после очистки, осушки и теплообмена сернистый газ поступает в контактный аппарат, где окисляется в серный ангидрид ($450\text{--}500^\circ\text{C}$; катализатор V_2O_5):

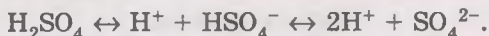


3-я стадия — прсгекает в поглотиельной башне:



Воду использовать нельзя, так как образуется туман. Используются керамические насадки и принцип противотока.

Химические свойства. H_2SO_4 является сильной двухосновной кислотой:

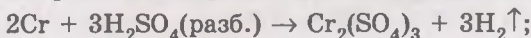


Первая ступень (для средних концентраций) приводит к 100%-ной диссоциации:

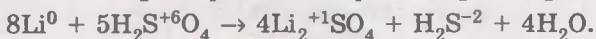
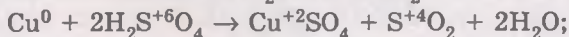
$$K_2 = ([\text{H}^+] \times [\text{SO}_4^{2-}]) / [\text{HSO}_4^-] = 1,2 \times 10^{-2}.$$

Взаимодействие с металлами:

- 1) разбавленная серная кислота растворяет только металлы, которые стоят в ряду напряжения левее водорода:

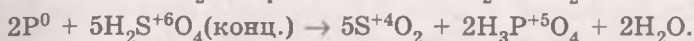
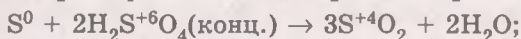
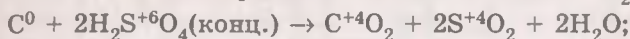


- 2) концентрированная $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ является сильным окислителем. При взаимодействии с металлами может восстанавливаться до S^{+4}O_2 , S^0 или H_2S^{-2} :

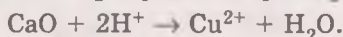


Если реакция проходит без нагревания, то не реагирует с Fe, а Al, Cr пассивируются. В реакцию с серной кислотой не вступают Au, Pt.

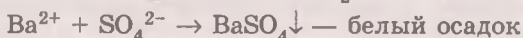
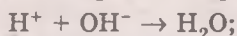
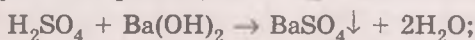
Концентрированная $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ реагирует при нагревании с некоторыми неметаллами за счет своих сильных окислительных свойств. Сера восстанавливается до S^{+4}O_2 :



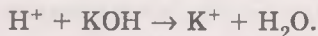
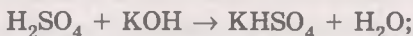
Вступает в реакцию с основными оксидами:



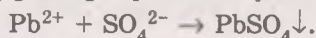
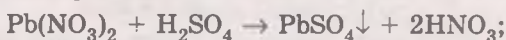
Реагирует с гидроксидами:



(эта качественная реакция используется в качественном анализе для обнаружения серной кислоты и растворимых сульфатов);



Вступает в реакции обмена с солями:



Глава 6. ПОДГРУППА АЗОТА

Общая характеристика

Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы (подгруппы азота) представлена в таблице 10.

В ряду $\text{N} - \text{P} - \text{As} - \text{Sb} - \text{Bi}$ размеры атомов увеличиваются, притяжение валентных электронов к ядру

Таблица 10

**Электронное строение и физические свойства
элементов подгруппы азота**

№	Элемент	A_r	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ПИ эВ	ЭО	Степени окис- ления	t пл, °C	t кип., °C	Плотность, г/см ³
7	Азот (N)	14,01	[He] $2s^2 2p^3$	0,075	14,5	3,0	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5	-210	-196	—
15	Фосфор (P)	30,97	[Ne] $3s^2 3p^3$	0,110	10,5	2,1	-3, +1, +3, +5	44,1	280	1,83
33	Мышьяк (As)	74,92	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	0,121	9,8	2,0	-3, +3, +5	613	—	5,7
51	Сурьма (Sb)	121,75	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	0,141	8,6	1,9	-3, +3, +4, +5	630,7	1750	6,68
83	Висмут (Bi)	208,98	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	0,152	7,8	1,9	+3, +5	271,3	1560	9,78

ослабляется, металлические свойства возрастают, а неметаллические становятся слабее, ЭО уменьшается.

N, P являются типичными неметаллами, As, Sb проявляют как неметаллические, так и металлические свойства, Bi — типичный металл.

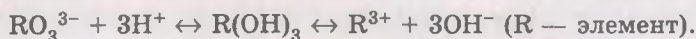
As, Sb, и Bi плохо растворяются в воде.

P, As и Bi бывают твердыми в нескольких модификациях.

Химические свойства. Основной характер оксидов R_2O_5 увеличивается, а кислотный с увеличением порядкового номера ослабевает.

Гидроксиды всех элементов с валентностью V имеют кислотный характер.

Основной характер гидроксидов $R(OH)_3$ увеличивается, а кислотный с увеличением порядкового номера — ослабевает:



Восстановительные свойства водородных соединений RH_3 усиливаются, а устойчивость с увеличением порядкового номера уменьшается.

Азот и его соединения

Азот

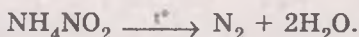
Азот (N_2) был открыт Д. Резерфордом в 1772 г. Он является основным компонентом воздуха (78% по объему, 75,6% по массе).

В молекуле имеются одна σ - и две π -связи.

Физические свойства. Азот — бесцветный газ без запаха и вкуса. Плохо растворяется в воде (в 100V H_2O растворяется 1,54V N_2 при $t = 20^\circ C$ и $p = 1$ атм). Температура кипения $-196^\circ C$, плавления $-210^\circ C$.

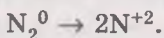
Получение. Промышленный способ заключается в перегонке жидкого воздуха.

В лабораторных условиях проводят разложение нитрита аммония:

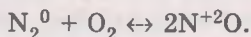


Химические свойства. Молекула азота ($:N \equiv N:$) очень устойчива, так как в ней имеются три ковалентные связи. Она обладает низкой реакционной способностью.

Азот — восстановитель:

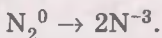


При высокой температуре (электрическая дуга, $3000^\circ C$):

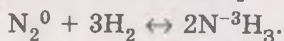


В природе появляется во время грозы.

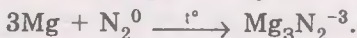
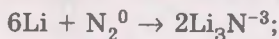
Азот — окислитель:



С водородом азот реагирует при высокой температуре ($500^\circ C$) и в присутствии катализатора:



С активными металлами (со щелочными и щелочно-зем. металлами):



Аммиак

Молекула NH_3 полярная. Имеет форму треугольной пирамиды с атомом азота на вершине. Атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии. Из четырех гибридных орбиталей азота три участвуют в образовании одинарных связей $\text{N}-\text{H}$, а четвертая связь занята неподеленной электронной парой (рис. 30).

Физические свойства. NH_3 — бесцветный газ с резким, удушливым запахом, ядовит, легче воздуха.

ρ по воздуху = $M\text{NH}_3 / M \text{ ср. воздуха} = 17 / 29 = 0,5862$.
Температура кипения $-33,4^\circ\text{C}$, температура плавления -78°C .

Молекулы аммиака связаны слабыми водородными связями (рис. 31).

Именно благодаря водородным связям аммиак имеет высокую температуру плавления и кипения, а также высокую теплоту испарения, он легко сжимается.

Вещество хорошо растворимо в воде: в 4-х объемах H_2O растворяется 750 объемов NH_3 (при $t = 20^\circ\text{C}$ и $p = 1 \text{ атм}$).

О хорошей растворимости аммиака говорит следующий опыт. Сухую колбу наполняют аммиаком и закрывают пробкой. В пробку вставляют трубку с оттянутым концом. Конец трубки погружают в воду. Колбу немного подогревают. Объем газа увеличивается, и немного аммиака выходит из трубки. Потом емкость нагревать перестают. Вследствие сжатия газа небольшое количество воды входит через трубку в колбу. В каплях воды аммиак растворится. В колбе создается вакуум, и вода под влиянием атмосферного давления будет подниматься в колбу (начнет «бить фонтан»).

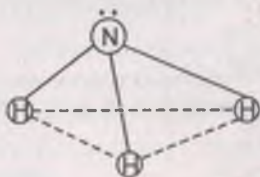


Рис. 30

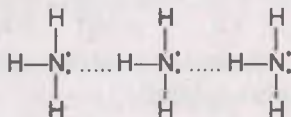
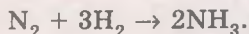


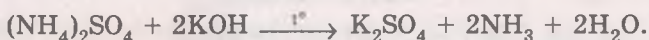
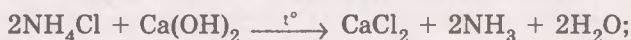
Рис. 31

Получение. В промышленности применяется принцип циркуляции:



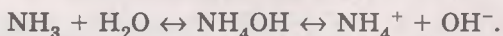
Необходимые условия: $p = 1000$ атм, $t = 500^\circ\text{C}$, присутствие катализатора (Fe и алюмосиликаты).

В лабораторных условиях соли аммония нагревают со щелочами:

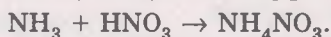
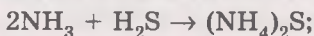
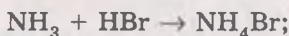


Химические свойства. Образование ковалентной связи происходит по донорно-акцепторному механизму (рис. 32).

Аммиак — основание (Льюиса), его раствор в воде (аммиачная вода, нашатырный спирт) имеет щелочную реакцию (лакмус — синий, фенолфталеин — малиновый) из-за образования гидроксида аммония:



Аммиак, вступая в реакции с кислотами, образует соли аммония:



Аммиак является восстановителем (окисляется до N_2^{+1}O или N^{+2}O).

Разлагается при нагревании:

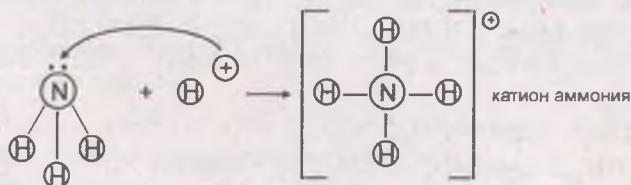
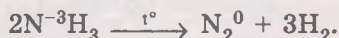
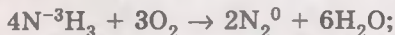


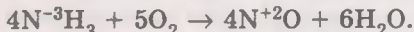
Рис. 32

Горит в кислороде:

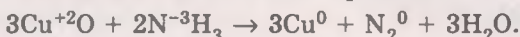
1) без катализатора:



2) каталитическое окисление (катализатор — платина):



Восстанавливает оксиды некоторых металлов:

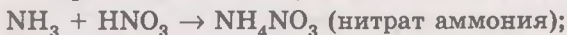


Соли аммония

Сложные вещества, в их состав входят катионы аммония NH_4^+ , связанные с кислотным остатком.

Физические свойства. Соли аммония — кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде.

Получение. Соли образуются при соединении аммиака (или гидроксида аммония) и кислоты:

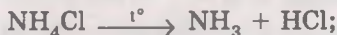


Химические свойства. Соли аммония — сильные электролиты (диссоциируют в водных растворах):

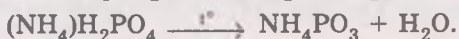
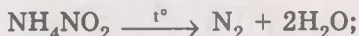


При нагревании они разлагаются:

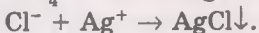
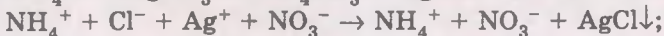
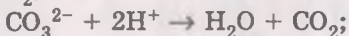
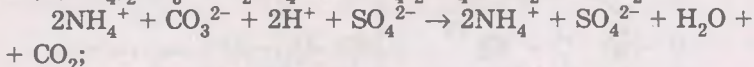
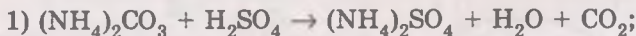
1) если кислота летучая:



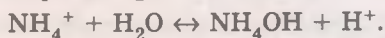
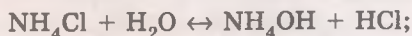
2) если анион проявляет окислительные свойства:



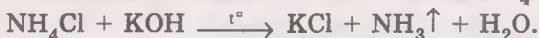
С кислотами и солями вступают в реакцию обмена:



Соли аммония подвергаются гидролизу (как соль слабого основания и сильной кислоты) — среда кислая:



При нагревании со щелочами выделяют аммиак. Эта реакция является качественной на наличие NH_4^+ :

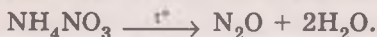


Оксид азота (I)

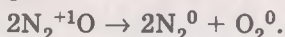
N_2^{+1}O — закись азота, «веселящий газ».

Физические свойства. Оксид азота — бесцветный газ со сладковатым запахом, растворимый в воде; является анестезирующим средством. Температура плавления -91°C , температура кипения $-88,5^\circ\text{C}$.

Получение. Уравнение реакции получения:

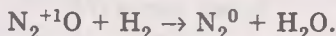


Химические свойства. Разлагается N_2^{+1}O при 700°C с выделением кислорода:



Именно поэтому он поддерживает горение и является окислителем.

Реакция с водородом:

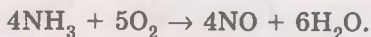


Не образует солей, поэтому называется несолеобразующим.

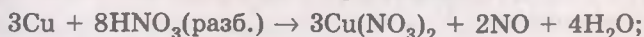
Оксид азота (II)

Физические свойства. Оксид (окись) азота (N^{+2}O) — бесцветный газ, плохо растворимый в воде. Температура плавления -164°C , кипения -152°C .

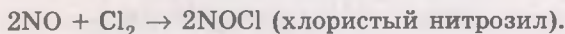
Получение. Промышленный способ — каталитическое окисление аммиака:



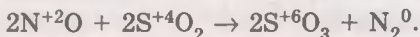
Также оксид образуется в реакциях:



Химические свойства. Окись легко окисляется кислородом и галогенами:



Является окислителем:



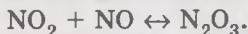
Соединение несолеобразующее.

Оксид азота (III)

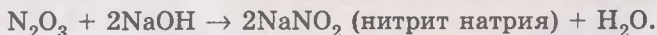
Физические свойства. Азотный ангидрид ($\text{N}_2^{+3}\text{O}_3$) — темно-синяя жидкость (при низких температурах). Температура плавления -102°C , температура кипения $+3,5^\circ\text{C}$.

Если кипение происходит при более высокой температуре, то этот оксид азота разлагается на NO и NO_2 . N_2O_3 соответствует азотистой кислоте (HNO_2), которая существует только в разбавленных водных растворах.

Получение. Реакция получения:



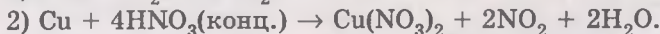
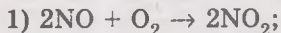
Химические свойства. Обладает всеми свойствами кислотных оксидов:



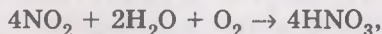
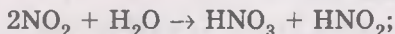
Оксид азота (IV)

Физические свойства. Двуокись азота, диоксид азота (N^{+4}O_2) — бурый газ с резким, удушливым запахом, ядовит. Температура плавления $-11,2^\circ\text{C}$, кипения $+21^\circ\text{C}$.

Получение. Есть два способа получения двуокиси:



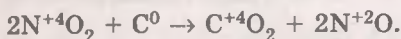
Химические свойства. Кислотный оксид реагирует: с водой:



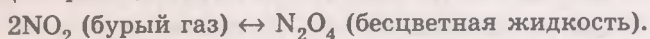
со щелочами:



Является окислителем:



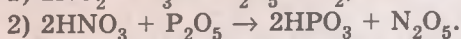
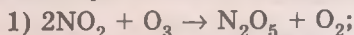
Димеризация:



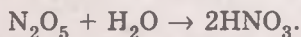
Оксид азота (V)

Физические свойства. Азотный ангидрид ($\text{N}_2^{+5}\text{O}_5$) — летучее, неустойчивое кристаллическое вещество.

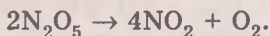
Получение. Реакции получения:



Химические свойства. Является кислотным оксидом:



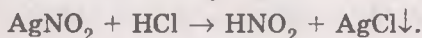
Ангидрид — сильный окислитель. Легко разлагается (при нагревании со взрывом):



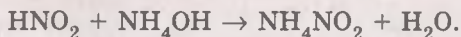
Азотистая кислота

Физические свойства. Азотистая кислота (HNO_2 , $\text{H}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$) существует только в разбавленных водных растворах.

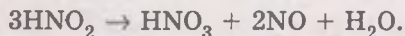
Получение. Реакция получения:



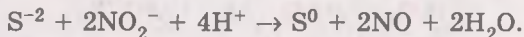
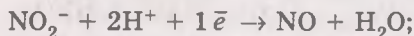
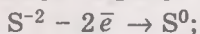
Химические свойства. Азотистая кислота — слабая кислота, ее соли (нитриты) устойчивы:



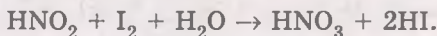
При нагревании разлагается:



Слабый окислитель (окислительные свойства проявляет только в реакциях с сильными восстановителями):



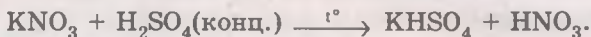
Сильный восстановитель:



Азотная кислота

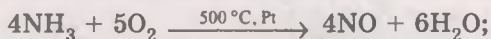
Физические свойства. Азотная кислота (рис. 33) — бесцветная жидкость, неограниченно растворимая в воде. Температура плавления -41°C , температура кипения $+82,6^{\circ}\text{C}$. Плотность $1,52\text{ г/см}^3$.

Получение. Лабораторный способ:

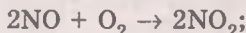


Промышленный способ осуществляется в три этапа:

1) окисление аммиака на платиновом катализаторе до NO:



2) окисление кислородом воздуха NO до NO_2 :



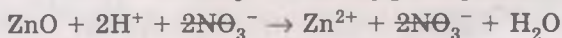
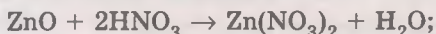
3) поглощение NO_2 водой в присутствии избытка кислорода:



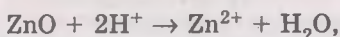
Химические свойства. Это очень сильная кислота. В водном растворе диссоциирует практически полностью:



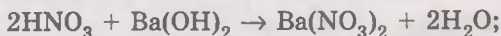
Реагирует с основными оксидами:



или:



с основаниями:



или:



Вытесняет слабые кислоты из их солей:

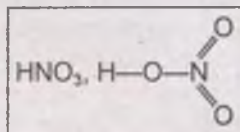
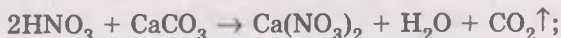
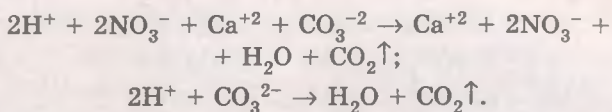


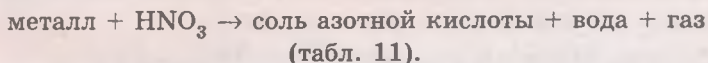
Рис. 33



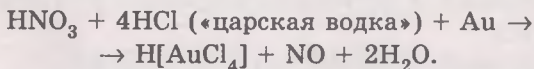
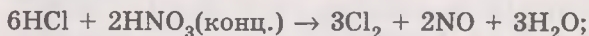
Специфические свойства. Азотная кислота является сильным окислителем, она разлагается при нагревании и на свету:



В реакциях взаимодействия с металлами никогда не выделяется водород:



Азотная кислота входит в состав «царской водки», с помощью которой можно растворить даже золото. «Царская водка» — это смесь 1 объема концентрированной HNO_3 и 3 объемов концентрированной соляной кислоты. Механизм действия «царской водки» состоит в следующем: концентрированная HNO_3 окисляет HCl до свободного хлора, который, как известно, является очень сильным окислителем и действует на металл, поэтому при растворении металлов в «царской водке» всегда образуются соответствующие хлориды:

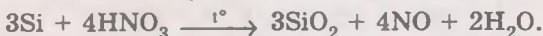
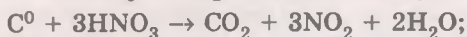
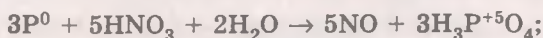


С неметаллами азотная кислота восстанавливается до NO (или до NO_2). Неметаллы окисляются до соответствующих кислот или кислотных оксидов:

Таблица 11

Взаимодействие азотной кислоты с металлами

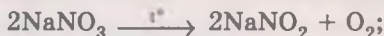
HNO_3				
концентрированная			разбавленная	
Fe, Al, Cr, Au, Pt пассивирует (без нагревания)	с тяжелыми металлами — NO_2	со щелочными и щелочноземельными металлами — N_2O	с тяжелыми металлами — NO	со щелочными и щелочноземельными металлами, а также Sn и Fe — NH_3 (NH_4NO_3)



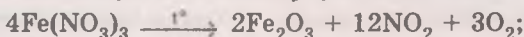
Разложение нитратов

Реакции разложения нитратов при нагревании:

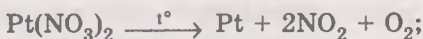
- 1) нитраты щелочных металлов разлагаются до нитритов:



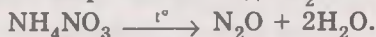
- 2) нитраты менее активных металлов (от щелочноземельных до меди) разлагаются до оксидов:



- 3) нитраты менее активных металлов разлагаются до металлов:



- 4) нитрат аммония разлагается до N_2O :



Фосфор и его соединения

Фосфор (P) был открыт в 1669 г. алхимиком Х. Брандом. В свободном состоянии в природе этот элемент не встречается.

Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Фосфор

Физические свойства. Аллотропия

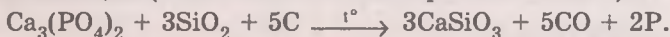
Белый фосфор — мягкое, летучее, ядовитое бесцветное вещество, имеющее чесночный запах, получается при конденсации паров элемента. Состоит из молекул P_4 . Температура плавления $+44^\circ\text{C}$, кипения $+280^\circ\text{C}$. Растворим в сероуглероде (CS_2), очень реакционноспособен, окисляется на воздухе (при этом самовоспламеняется), в темноте светится.

Красный фосфор — обычно аморфное вещество красно-бурого цвета, без запаха, не ядовитое. Атомная кри-

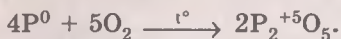
сталлическая решетка очень сложная. Нерастворим в воде и в органических растворителях, устойчив. В темноте не светится. Физические свойства зависят от способа получения.

Черный фосфор — полимерное вещество с металлическим блеском, без запаха, жирное на ощупь. Очень похож на графит. Нерастворим в воде и в органических растворителях. Имеет атомную кристаллическую решетку, полупроводник. Температура кипения $+453^{\circ}\text{C}$ (возгонка), температура плавления $+1000^{\circ}\text{C}$ (при $p = 1,8 \times 10^9$ Па). Устойчив.

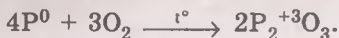
Получение. Красный и черный фосфор получают из белого. Белый фосфор получают путем восстановления фосфата кальция (сплавлением в электрической печи):



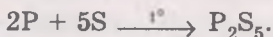
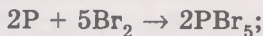
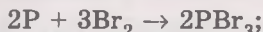
Химические свойства. Вступает в реакции с кислородом:



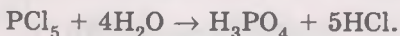
При недостатке кислорода:



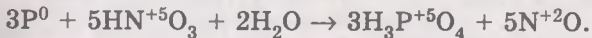
Реагирует с галогенами и серой:



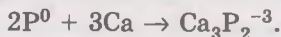
Галогениды фосфора легко разлагаются водой:



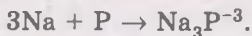
Реагирует с азотной кислотой:



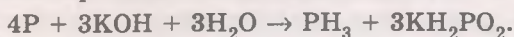
С металлами образует фосфи́ды, в которых фосфор проявляет степень окисления -3 :



Фосфид кальция легко разлагается водой:



Вступает в реакцию со щелочью:

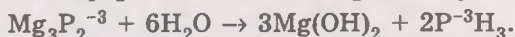
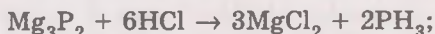


Фосфор действует как восстановитель в реакциях с кислородом, галогенами и водой, в реакции с металлами фосфор выступает как окислитель, однако при разложении водой фосфор диспропорционирует.

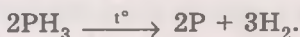
Фосфин

Физические свойства. Фосфин (P^3H_3) — бесцветное газообразное ядовитое вещество с неприятным чесночным запахом. Является более сильным восстановителем, чем аммиак. Температура кипения составляет $+134^\circ C$, а температура плавления равна $+87,5^\circ C$.

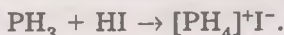
Получение. Фосфиды щелочных и щелочноземельных металлов разлагаются водой и кислотами с образованием фосфина:



Химические свойства. Фосфин разлагается при нагревании:



Проявляет слабые основные свойства:



Йодистый фосфоний менее устойчив, чем соли аммония.

Фосфин — сильный восстановитель. На воздухе самовоспламеняется.

Оксид фосфора (III)

Физические свойства. Оксид фосфора ($P_2^{+3}O_3$), или фосфористый ангидрид, — белые кристаллы с температурой плавления $+24^\circ C$, кипения — $+175^\circ C$ (существует в виде нескольких модификаций). В парах состоит из молекул P_4O_6 . P_2O_3 соответствует фосфористая кислота H_3PO_3 .

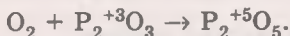
Получение. Оксид образуется путем окисления фосфора при недостатке кислорода:



Химические свойства. Имеет все свойства кислотных оксидов:



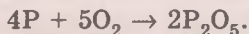
Является сильным восстановителем:



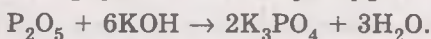
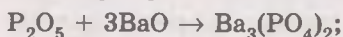
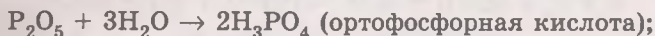
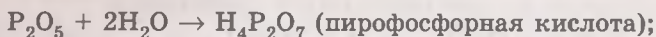
Оксид фосфора (V)

Физические свойства. Этот оксид ($\text{P}_2^{+5}\text{O}_5$), называемый еще фосфорным ангидридом, имеет несколько модификаций. Белые кристаллы имеют температуру плавления $+570^\circ\text{C}$, кипения — $+600^\circ\text{C}$, плотность $2,7 \text{ г/см}^3$. Очень гигроскопичен. Используется как осушитель газов и жидкостей. В парах состоит из молекул P_4H_{10} .

Получение. Для получения используют реакцию:



Химические свойства. Проявляет все химические свойства кислотных оксидов: реагирует с водой, основными оксидами и щелочами:



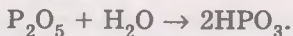
P_2O_5 — сильное водоотнимающее средство:



Метафосфорная кислота

Соли метафосфорной кислоты (рис. 34) называются метафосфатами (например, KPO_3 — метафосфат калия).

Получение. Кислота образуется при взаимодействии оксида (V) и воды:



Химические свойства. Характерны все свойства кислот.

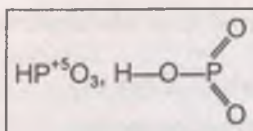
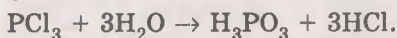


Рис. 34

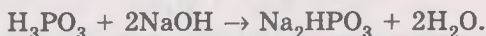
Фосфористая кислота

Физические свойства. Фосфористая кислота ($\text{H}_3\text{P}^{+5}\text{O}_3$, рис. 35) — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Температура плавления — $+74^\circ\text{C}$.

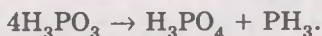
Получение. Реакция получения:



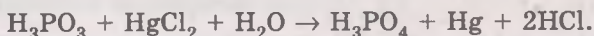
Химические свойства. Водный раствор H_3PO_3 является двухосновной кислотой средней силы. Соли называются фосфитами:



При нагревании превращается в ортофосфорную кислоту и фосфин:



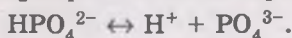
Обладает восстановительными свойствами:



Ортофосфорная кислота

Физические свойства. Ортофосфорная кислота (рис. 36) — гигроскопичное белое твердое вещество, хорошо растворимое в воде. Температура плавления $+42^\circ\text{C}$, плотность — $1,88 \text{ г/см}^3$.

Диссоциация:



Ортофосфорная кислота — кислота средней силы, не является окислителем, трехосновная. Она образует средние

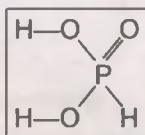


Рис. 35

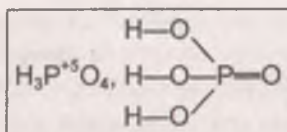
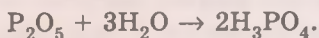


Рис. 36

соли — ортофосфаты (Na_3PO_4) и два типа кислых солей — дигидрофосфаты (NaH_2PO_4) и гидрофосфаты (Na_2HPO_4).

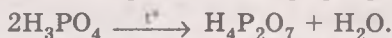
Получение. В лабораторных условиях используется реакция:



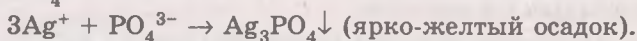
Промышленные способы:

- 1) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (твердый) + $3\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) \rightarrow
 $\rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaSO}_4 \downarrow$;
- 2) $3\text{P} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}.$

Химические свойства. Для ортофосфорной кислоты характерны все свойства кислот. Она не является окислителем. При нагревании переходит в пиррофосфорную кислоту:



Качественная реакция на обнаружение в растворе анионов PO_4^{3-} :

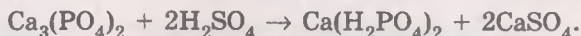


Фосфорные удобрения

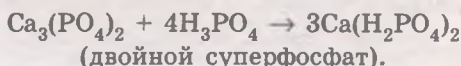
Фосфорными удобрениями являются кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты.

Фосфоритную муку получают при тонком размоле фосфоритов. Она содержит нерастворимую соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, поэтому растения усваивают ее только на кислой почве.

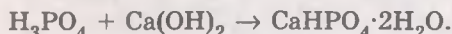
Если обработать фосфориты или апатиты серной или фосфорной кислотами, можно получить растворимые в воде соединения, которые хорошо усваиваются растениями на любых почвах:



$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — простой суперфосфат — применяют в виде гранул диаметром 2–4 мм:



С помощью реакции нейтрализации гашеной извести фосфорной кислотой можно получить преципитат:



Реакцией нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком получают аммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Он содержит N и P. Существуют разновидности аммофоса: нитроаммофос — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$; аммофоска — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$.

Глава 7. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА

Углерод

Физические свойства. Аллотропия

Алмаз — прозрачное кристаллическое вещество, сильно преломляющее лучи света, очень твердое. Не проводит электрический ток, плохо проводит тепло. Температура плавления $+3730^\circ\text{C}$, кипения $+4830^\circ\text{C}$, плотность — $3,5 \text{ г/см}^3$.

Атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации. Они образуют атомную кристаллическую решетку с прочными ковалентными σ -связями.

Алмаз можно получить из графита при $p > 50$ тыс. атм и $t = +1200^\circ\text{C}$.

Используется в шлифовальном порошке, стеклорезах, применяется в ювелирных изделиях в виде бриллиантов.

Графит — мягкое слоистое, непрозрачное, темно-серое кристаллическое вещество, обладающее металлическим блеском. Проводит электрический ток. Плотность — $2,5 \text{ г/см}^3$.

В кристаллической решетке атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, они образуют слои из шестичленных колец. Между слоями действуют межмолекулярные силы.

Применяется в электродах, карандашных грифелях, является замедлителем нейтронов в ядерных реакторах, входит в состав некоторых смазочных материалов.

Карбин — черный порошок, полупроводник. Плотность 2 г/см^3 . Состоит из линейных цепочек $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ и

$=C=C=C=C=$; атомы углерода находятся в sp -гибридном состоянии.

При нагревании переходит в графит.

Углерод применяется в виде простых веществ. Древесный уголь применяют для адсорбции газов, в металлургической промышленности. Графит используют при изготовлении электродов и плавильных тиглей. Каменноугольный кокс применяется в качестве топлива и восстановителя в доменных печах в черной металлургии. Сажа используется в виде наполнителя в производстве резины, пластмасс. В химической промышленности используют восстановительные свойства углерода для получения металлов из их оксидов.

Адсорбция. Адсорбция — поглощение газообразных или растворенных веществ поверхностью твердого вещества. Десорбция — обратный процесс выделения этих поглощенных веществ.

Адсорбция применяется для очистки веществ от примесей (например, в производстве сахара и др.), для защиты органов дыхания (в противогазах), в медицине (таблетки «Карболен») и др.

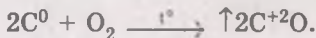
Химические свойства. Углерод малоактивен, на холоде реагирует только со фтором. Свою химическую активность способен проявлять только при высоких температурах.

Восстановительные свойства.

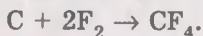
Реагирует с кислородом, образуя углекислый газ:



В случае недостатка кислорода наблюдается неполное сгорание — происходит образование угарного газа:



Вступает в реакцию с фосфором:



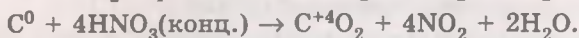
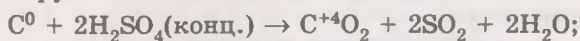
Реагирует с парами воды с образованием водяного газа:



Вступает в реакцию с оксидами металлов:

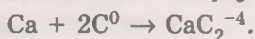
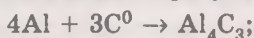


Реагирует с кислотами-окислителями:

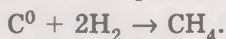


Окислительные свойства.

С некоторыми металлами образует карбиды:



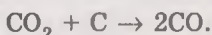
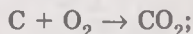
Вступает в реакцию с водородом:



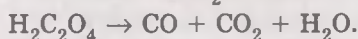
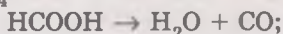
Оксид углерода (II)

Физические свойства. Оксид углерода (CO) — угарный газ. Не имеет цвета, запаха, малорастворим в воде, растворим в органических растворителях, ядовит. Температура кипения -192°C , плавления -205°C .

Получение. В промышленности (в газогенераторах):

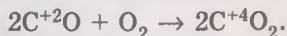


В лаборатории получают термическим разложением муравьиной или щавелевой кислоты в присутствии концентрированной H_2SO_4 :

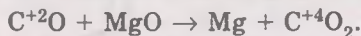


Химические свойства. При обычных условиях CO — инертный газ. При нагревании — восстановитель. Это не-солеобразующий оксид.

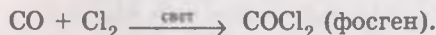
Вступает в реакцию с кислородом:



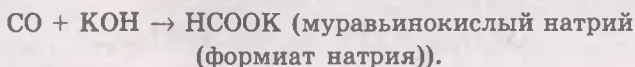
Реагирует с оксидами металлов:



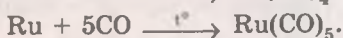
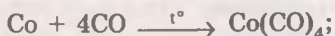
Реагирует с хлором (на свету):



Реагирует с расплавами щелочей (под давлением):



Вступает в реакцию с переходными металлами, образуя карбонилы:



Оксид углерода (IV)

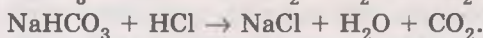
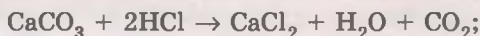
Физические свойства. Углекислый газ (CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$), не имеет цвета и запаха, не поддерживает горение, растворим в воде — в IV H_2O растворяется 0,9V CO_2 (при нормальных условиях); тяжелее воздуха. Температура плавления $-78,5^\circ\text{C}$. Твердый CO_2 называется «сухой лед».

Получение:

- 1) термическим разложением солей угольной кислоты (карбонатов), обжигом известняка:

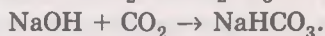
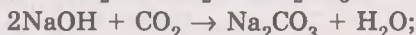
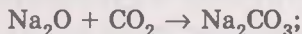


- 2) действием сильных кислот на карбонаты и гидрокарбонаты:

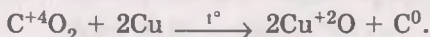


Собирают газ путем вытеснения воздуха.

Химические свойства. Является кислотным оксидом, так как реагирует с основными оксидами и основаниями, образуя соли угольной кислоты:



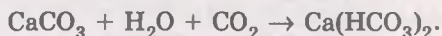
При повышенной температуре проявляет окислительные свойства:



Качественная реакция на CO_2 — помутнение известковой воды (образование белого осадка):

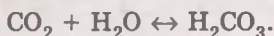


При длительном пропускании CO_2 через известковую воду осадок исчезает, нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат:



Угольная кислота и ее соли

Физические свойства. Угольная кислота (рис. 37) — кислота слабая, существует только в водном растворе:



Она двухосновная:

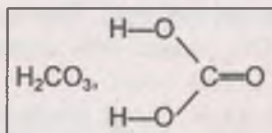
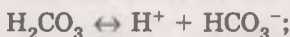
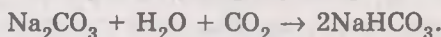
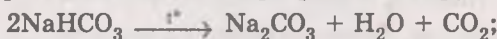


Рис. 37

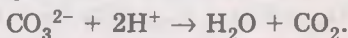
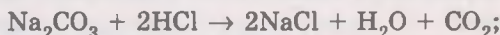
Химические свойства. Для нее характерны все свойства кислот. Средние соли — карбонаты (CO_3^{2-}), кислые соли — бикарбонаты, гидрокарбонаты (HCO_3^-). Карбонаты и гидрокарбонаты способны превращаться друг в друга:



Карбонаты металлов при нагревании декарбоксилируются с образованием оксида, исключение составляют щелочные металлы:



Качественная реакция — «вскипание» при действии сильной кислоты:



Кремний

Кремний был открыт в 1811 г. учеными Ж. Гей-Люссаком и Л. Тенаром.

Это второй по распространенности элемент в земной коре (27,6% по массе) (рис. 38).

Степени окисления: +4, -4.

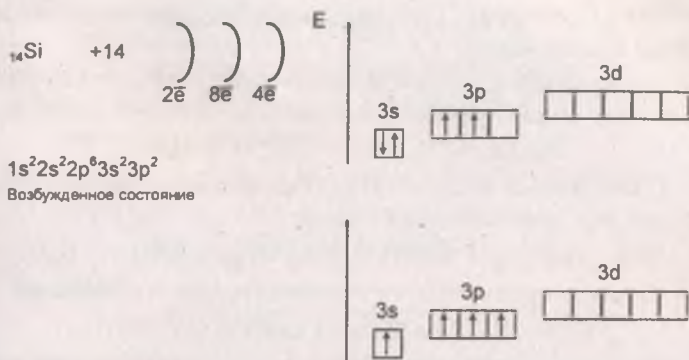


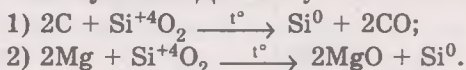
Рис. 38

Физические свойства. Аллотропия

Кристаллический кремний — темно-серое вещество с металлическим блеском, большой твердости, хрупкий; полупроводник. Плотность $2,33 \text{ г/см}^3$, температура плавления $+1415^\circ\text{C}$, кипения $+2680^\circ\text{C}$. Имеет алмазоподобную структуру (sp^3 -гибридизация атомов) и образует прочные ковалентные σ -связи. Инертен.

Аморфный кремний — бурый гигроскопичный порошок с алмазоподобной структурой. Более реакционноспособен, чем кристаллическая форма. Плотность 2 г/см^3 .

Получение. Для получения используют две реакции:

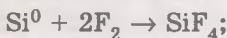


Химические свойства. Кремний — типичный неметалл, инертен. Как восстановитель реагирует со следующими веществами:

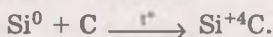
1) с кислородом:



2) с фтором (без нагревания):

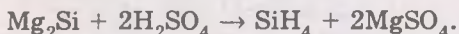


3) с углеродом:

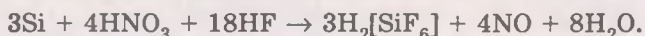


SiC (карборунд) — твердое вещество, используется для точки и шлифовки.

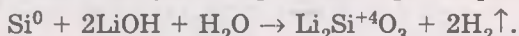
С водородом кремний не взаимодействует. Силан (SiH_4) получают разложением силицидов металлов кислотой:



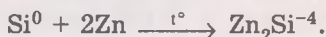
С кислотами не реагирует. Растворяется только в смеси азотной и плавиковой кислот:



Со щелочами вступает в реакцию при нагревании:



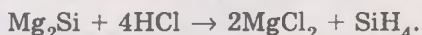
Как окислитель реагирует с металлами (образуются силициды):



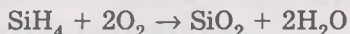
Силан

Физические свойства. Силан (SiH_4) — ядовитый и бесцветный газ, с температурой плавления -185°C , температурой кипения -112°C .

Получение. Для получения используется реакция:



Химические свойства. Вступает в реакции с кислотой:



и водородом:



Оксид кремния (IV)

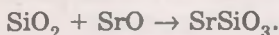
Физические свойства. Оксид (IV) — твердое, тугоплавкое вещество. Температура плавления $+1728^\circ\text{C}$, кипения $+2590^\circ\text{C}$.

Оксид кремния (SiO_2)_n имеет несколько модификаций:

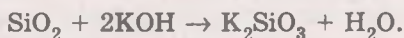
- 1) SiO_2 — кварц, горный хрусталь, аметист, агат, яшма, опал, кремнезем (основная часть песка);
- 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — каолинит (основная часть глины);
- 3) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — ортоклаз (полевой шпат).

Химические свойства. Является кислотным оксидом. При сплавлении взаимодействует с основными оксидами, щелочами, а также с карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов. С водой не реагирует.

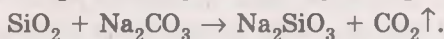
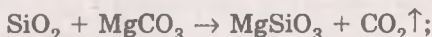
С основными оксидами:



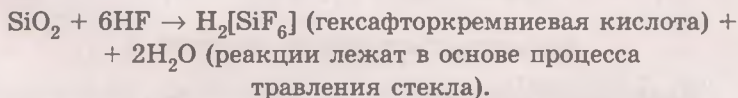
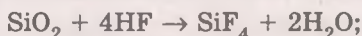
Со щелочами:



С солями:

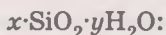


С плавиковой кислотой:



Кремниевые кислоты

Имеют общую формулу:

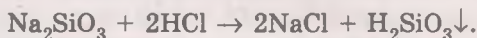


$x = 1, y = 1$ H_2SiO_3 — метакремниевая кислота;

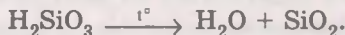
$x = 1, y = 2$ H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота и т. д.

H_2SiO_3 — еще более слабая, чем угольная, непрочная, в воде малорастворима.

Для получения используется реакция:

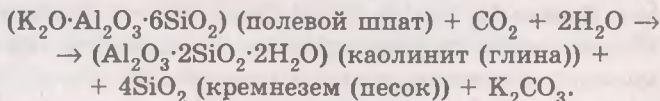


При нагревании разлагается:



Соли кремниевой кислоты — силикаты.

Выветривание горных пород (разрушение минералов):



Глава 8. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Положение металлов в периодической таблице

Если в периодической таблице элементов Д.И. Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то справа вверх от диагонали будут находиться элементы-неметаллы, а слева вниз — элементы-металлы. Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Be, Al, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером [6, с. 223].

К металлам относятся *s*-элементы I и II групп, все *d*- и *f*-элементы, а также *p*-элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Наиболее типичные элементы-металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Виды кристаллических решеток

Кристаллические решетки металлического типа содержат в узлах положительно заряженные ионы и нейтральные атомы. Между ними передвигаются относительно свободные электроны.

Физические свойства. Объясняются особым строением кристаллической решетки — наличием свободных электронов («электронного газа»).

Пластичность — способность изменять форму при ударе, вытягиваться в проволоку, прокатываться в тонкие листы. В ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe она уменьшается.

Все металлы обычно имеют серый цвет, они блестящие и непрозрачные. Это связано с взаимодействием свободных электронов с падающими на металл квантами света.

Электропроводность объясняется направленным движением свободных электронов от отрицательного полюса к положительному под влиянием небольшой разности потенциалов. В ряду Ag, Cu, Al, Fe она уменьшается. В процессе нагревания электропроводность также уменьшается, так как с повышением температуры усиливаются колебания атомов и ионов в узлах кристаллической решетки, что затрудняет направленное движение «электронного газа».

Теплопроводность обусловлена высокой подвижностью свободных электронов и колебательным движением атомов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры по массе металла. Наибольшая теплопроводность отмечается у висмута и ртути.

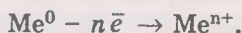
Твердость. Самый твердый металл — хром (режет стекло), самые мягкие — щелочные металлы: калий, натрий, рубидий и цезий (режутся ножом).

Плотность тем меньше, чем меньше атомная масса металла и чем больше радиус его атома (самый легкий — литий ($\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$), самый тяжелый — осмий ($\rho = 22,6 \text{ г/см}^3$)). Металлы, имеющие $\rho < 5 \text{ г/см}^3$, считаются легкими.

Температуры плавления и кипения. Самый легкоплавкий металл — ртуть ($t_{\text{пл.}} = -39^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий — вольфрам ($t_{\text{пл.}} = 3390^\circ\text{C}$).

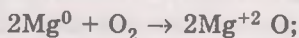
Металлы с температурой плавления выше 1000°C считаются тугоплавкими, ниже — низкоплавкими.

Химические свойства. Металлы — сильные восстановители:

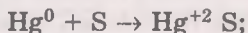


Вступают в реакции с неметаллами:

1) кислородом:



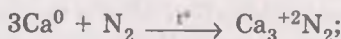
2) серой:



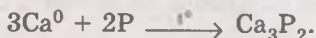
3) галогенами:



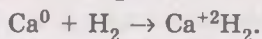
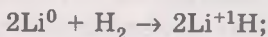
4) азотом:



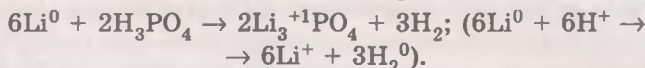
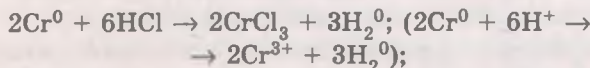
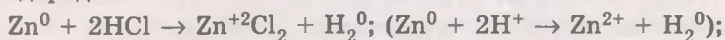
5) фосфором:



С водородом реагируют только щелочные и щелочноземельные металлы:

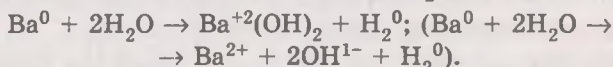
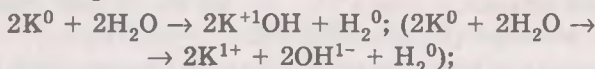


Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до H, восстанавливают кислоты-неокислители до водорода:

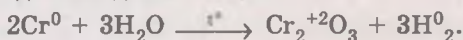


Восстановление металлами кислот-окислителей описано в разделах: «Окислительно-восстановительные реакции», «Серная кислота, «Азотная кислота».

Активные (щелочные и щелочноземельные металлы) при взаимодействии с водой образуют растворимое основание и водород:

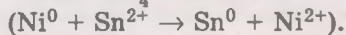
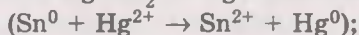
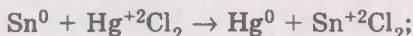


Металлы средней активности окисляются водой при нагревании до оксида:



Неактивные (Au, Ag, Pt) с водой не реагируют.

Вытеснение более активными металлами менее активных из растворов их солей:



Глава 9. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общая характеристика

В природе встречаются:

Li: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ — сподумен;

Na: NaCl — каменная соль;

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль (мирабилит);

NaNO_3 — чилийская селитра;

$\text{K} : \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ — сильвинит;

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит;

$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — полевоы шпат (ортоклаз).

Свойства щелочных металлов представлены в таблице 12.

Физические свойства. Все металлы мягкие, режутся ножом. Для них характерны низкие температуры плавления, малые значения плотностей, низкий потенциал ионизации, который уменьшается с увеличением атомного номера.

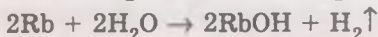
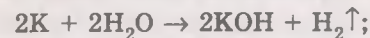
Химические свойства. Щелочные металлы — типичные металлы, очень сильные восстановители. В соединениях единственная степень окисления +1. Восстановительная способность увеличивается с ростом атомной массы, она увеличивается в ряду $\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$. Все соединения имеют ионный характер, почти все растворимы в воде. Гидроксиды $\text{R}-\text{OH}$ — щелочи, сила их возрастает с увеличением атомной массы металла.

Таблица 12
Свойства щелочных металлов

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ЭО	ПИ, эВ	Атомный радиус, нм	Степень окисления
3	Литий (Li)	$[\text{He}] 2s^1$	0,531	180,5	1347	0,97	5,39	0,157	+1
11	Натрий (Na)	$[\text{Ne}] 3s^1$	0,97	97,9	882,9	1,01	5,138	0,191	+1
19	Калий (K)	$[\text{Ar}] 4s^1$	0,859	63,65	774	0,91	4,339	0,236	+1
27	Рубидий (Rb)	$[\text{Kr}] 5s^1$	1,53	38,4	688	0,89	4,176	0,253	+1
55	Цезий (Cs)	$[\text{Xe}] 6s^1$	1,88	28,4	678	0,86	3,893	0,274	+1
87	Франций (Fr)	$[\text{Rn}] 7s^1$	—	—	—	—	—	—	+1

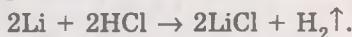
Эти элементы воспламеняются на воздухе при умеренном нагревании. С водородом образуют солеобразные гидриды. Продукты сгорания чаще всего пероксиды.

Щелочные металлы активно взаимодействуют с водой:

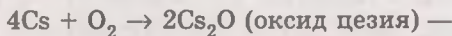


(реакция идет со взрывом).

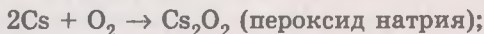
Вступают в реакции с кислотами:



Реакция с кислородом:

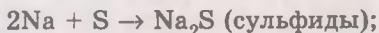


при недостатке кислорода;



На воздухе щелочные металлы мгновенно окисляются, поэтому их хранят под слоем органических растворителей (керосина и др.).

В реакциях с другими неметаллами образуются бинарные соединения:



Реагируют со спиртами и галогенопроизводными углеводородов (см. «Органическую химию»).

Качественная реакция на катионы щелочных металлов — окрашивание пламени в следующие цвета:

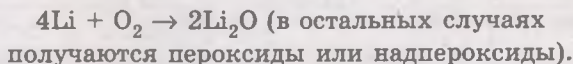
Li^+ — карминово-красный;

Na^+ — желтый;

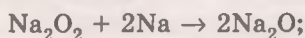
K^+ , Rb^+ и Cs^+ — фиолетовый.

Оксиды щелочных металлов имеют формулу R_2O .

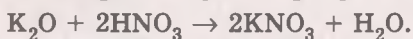
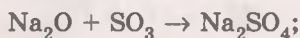
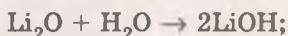
Окислением можно получить только оксид лития:



Все оксиды получают при нагревании смеси пероксида (или надпероксида) с избытком металла, исключение составляет Li_2O :

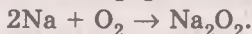


Оксиды щелочных металлов — типичные основные оксиды. Они реагируют с водой, кислотными оксидами и кислотами:

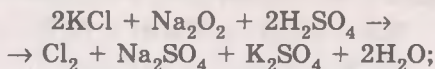


Пероксид натрия

Получают пероксид (Na_2O_2), используя реакцию:

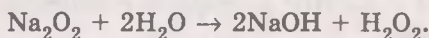


Химические свойства. Пероксид — сильный окислитель:



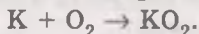
$2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2 \uparrow$ — данным способом регенерируют воздух в закрытых помещениях и получают кислород на подводных лодках.

Разлагается водой:



Надпероксид калия

Получают надпероксид (KO_2), используя реакцию:



Химические свойства. Надпероксид — сильный окислитель:

$4\text{KO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$ — данным способом регенерируют воздух в закрытых помещениях и получают кислород на подводных лодках.

Разлагается водой:



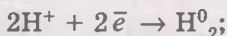
Гидроксиды щелочных металлов

Физические свойства. Гидроксиды (ROH) — белые, кристаллические вещества, гигроскопичны; хорошо растворимы в воде (с выделением тепла). В водных растворах полностью диссоциированы.

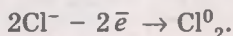
Получение. Для получения гидроксидов проводят электролиз растворов хлоридов:



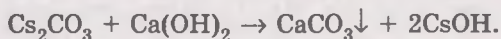
на катоде:



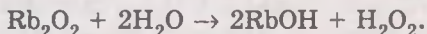
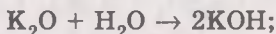
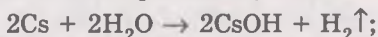
на аноде:



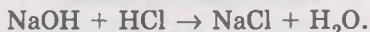
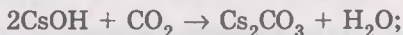
Вступают в обменные реакции между солью и основанием:



Взаимодействие металлов или их основных оксидов (или пероксидов и надпероксидов) с водой:



Химические свойства. R-OH — сильные основания (щелочи) (основность увеличивается в ряду LiOH — NaOH — KOH — RbOH — CsOH); реагируют с кислотными оксидами и кислотами:



Сплавлением NaOH и ацетата натрия получают метан:



Глава 10. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Общая характеристика

Нахождение в природе:

Be: $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ — берилл;

Mg: MgCO_3 — магнезит;

$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ — доломит;

$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — каинит;

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — карналлит;

Ca: CaCO_3 — кальцит (известняк, мрамор и др.);

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — апатит, фосфорит;

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс;

CaSO_4 — ангидрит;

CaF_2 — плакиковый шпат (флюорит);

Sr: SrSO_4 — целестин;

SrCO_3 — стронцианит;

Ba: BaSO_4 — барит;

BaCO_3 — витерит.

Свойства щелочноземельных металлов представлены в таблице 13.

Физические свойства. Щелочноземельные металлы обладают более высокими температурами плавления и кипения, потенциалами ионизации, плотностями и твердостью.

Получение. Бериллий получают восстановлением фторида:

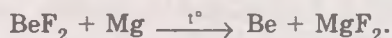


Таблица 13

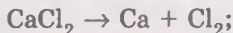
Свойства щелочноземельных металлов

Атомный номер	Название	A_r	Электронная конфигурация	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	ЭО	Атомный радиус, нм	Степень окисления
4	Бериллий (Be)	9,01	$[\text{He}] 2s^2$	1,86	1283	2970	1,5	0,113	+2
11	Магний (Mg)	24,3	$[\text{Ne}] 3s^2$	1,74	649,5	1120	1,2	0,16	+2
19	Кальций (Ca)	40,08	$[\text{Ar}] 4s^2$	1,54	850	1487	1,0	0,2	+2
27	Стронций (Sr)	87,62	$[\text{Kr}] 5s^2$	2,67	770	1367	1,0	0,213	+2
55	Барий (Ba)	137,34	$[\text{Xe}] 6s^2$	3,61	710	1637	0,9	0,25	+2
87	Радий (Ra)	226	$[\text{Rn}] 7s^2$	~6	~700	1140	0,9	—	+2

Барий — восстановлением оксида:



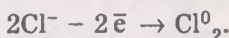
Остальные металлы получают электролизом расплавов хлоридов:



на катоде:



на аноде:

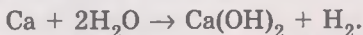


Химические свойства. Все щелочноземельные металлы:

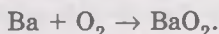
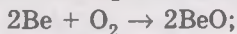
- 1) очень реакционноспособны;
- 2) обладают положительной валентностью +2;
- 3) реагируют с водой при комнатной температуре (кроме Be) с выделением водорода;
- 4) обладают большим сродством к кислороду (являются восстановителями);
- 5) с водородом образуют солеобразные гидриды ЭН₂;
- 6) оксиды имеют общую формулу ЭО. Тенденция к образованию пероксидов выражена слабее, чем для щелочных металлов.

Активность металлов и их восстановительная способность увеличиваются в ряду Be — Mg — Ca — Sr — Ba.

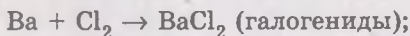
В обычных условиях поверхности Be и Mg покрыты инертной оксидной пленкой, поэтому они устойчивы по отношению к воде. В отличие от них Ca, Sr и Ba растворяются в воде с образованием гидроксидов, которые являются сильными основаниями:

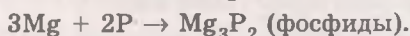
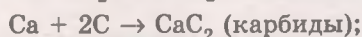
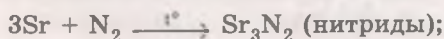


В реакции с кислородом все металлы образуют оксиды RO, барий — пероксид (BaO₂):



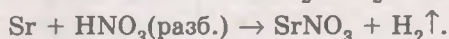
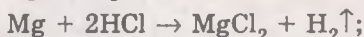
С другими неметаллами — бинарные соединения:



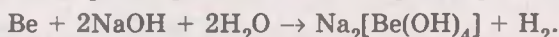


Бериллий и магний сравнительно медленно реагируют с неметаллами.

Все металлы растворяются в кислотах:



Бериллий растворяется в водных растворах щелочей:



Качественная реакция на катионы щелочноземельных металлов — окрашивание пламени в следующие цвета:

Ca^{2+} — темно-оранжевый;

Sr^{2+} — темно-красный;

Ba^{2+} — светло-зеленый.

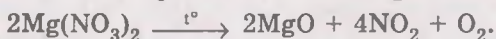
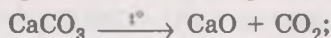
Катион Ba^{2+} обычно открывают обменной реакцией с серной кислотой или ее солями. Сульфат бария образует белый осадок, нерастворимый в минеральных кислотах.

Оксиды щелочноземельных металлов

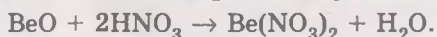
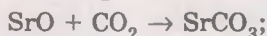
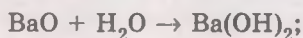
Получение возможно двумя путями:

1) окислением металлов. Исключение составляет Ba, который образует пероксид;

2) термическим разложением нитратов или карбонатов:



Химические свойства. Эти типичные основные оксиды реагируют с водой (кроме BeO), кислотными оксидами и кислотами:



Алюминий и его соединения

Алюминий

Al был открыт Х.К. Эрстедом в 1825 г. Он является четвертым по распространенности элементом в земной коре.

В природе существует в виде:

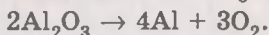
бокситов — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3);

нефелина — $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$;

алунита — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$;

глинозема — смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком CaCO_3 , магнезитом MgCO_3 .

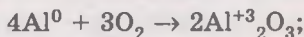
Получение. Получают алюминий электролизом расплава Al_2O_3 в присутствии криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$:



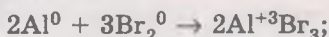
Химические свойства. Al покрыт тонкой и прочной оксидной пленкой, не реагирует с простыми веществами: H_2O (т°); O_2 , HNO_3 (без нагревания). Активный металл-восстановитель.

Легко реагирует с простыми веществами:

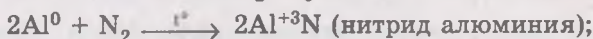
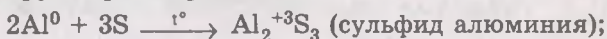
1) с кислородом:



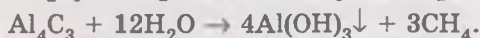
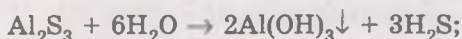
2) с галогенами:



3) с другими неметаллами (азотом, серой, углеродом) реагирует при нагревании:

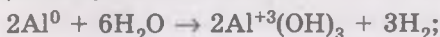


Сульфид и карбид алюминия полностью гидролизуются:

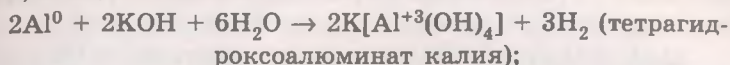


Реакции со сложными веществами:

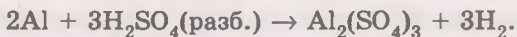
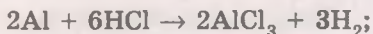
1) с водой (после удаления защитной оксидной пленки):



2) со щелочами:



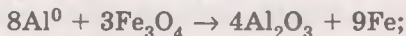
3) легко растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:



При нагревании растворяется в кислотах-окислителях:



4) восстанавливает металлы из их оксидов. Данное действие называется *алюминотермией*:

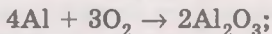


Применение. Алюминий — основа легких и прочных сплавов, раскислитель стали. Используется для получения ряда металлов алюминотермией.

Оксид алюминия

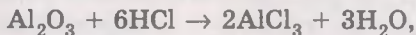
Физические свойства. Оксид алюминия (Al_2O_3 , $\text{O}=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{O}$) — глинозем, корунд, окрашенный — рубин (красный), сапфир (синий) — твердое тугоплавкое ($t_{\text{пл.}} = 2050^\circ\text{C}$) вещество. Оно существует в нескольких кристаллических модификациях (Al_2O_3 , Al_2O_3).

Получение. Реакции получения:



Химические свойства. Это амфотерный оксид с преобладанием основных свойств. С водой не реагирует, реагирует с кислотами и растворами щелочей.

Как основной оксид:



как кислотный оксид:



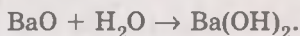
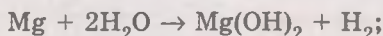
BeO — растворяется в щелочах, так как является амфотерным оксидом.



Гидроксиды щелочноземельных металлов

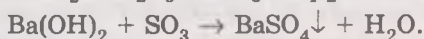
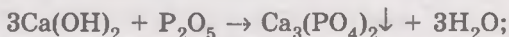
Физические свойства. Гидроксиды $\text{R}(\text{OH})_2$ — белые кристаллические вещества, в воде растворимы хуже, чем гидроксиды щелочных металлов; $\text{Be}(\text{OH})_2$ — нерастворим в воде, поэтому растворяется в щелочах.

Получение. Гидроксиды получают при реакции щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:

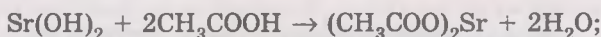


Химические свойства. Основность $\text{R}(\text{OH})_2$ увеличивается с увеличением атомного номера: $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерный гидроксид, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабое основание, остальные гидроксиды — сильные основания (щелочи).

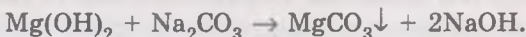
Реакции с кислотными оксидами:



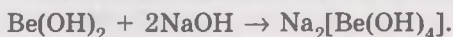
Реакции с кислотами:



Реакции обмена с солями:



Реакция гидроксида бериллия со щелочами:



Глава 11. МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ

Общая характеристика

Физические свойства. Общая характеристика этих элементов представлена в таблице 14.

С увеличением Ar усиливается металлический характер элементов (В — неметалл, остальные — элементы-металлы).

Таблица 14

**Физические свойства элементов
подгруппы алюминия**

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Плотность, г/см ³	<i>t</i> пл., °C	<i>t</i> кип., °C	ЭО	ПИ эВ	Атомный радиус, нм	Степень окисления
5	Бор (В)	[He] 2s ² 2p ¹	2,35	2300	2550	2,0	8,3	0,095	+3
13	Алюминий (Al)	[Ne] 3s ² 3p ¹	2,70	660	2467	1,47	6,0	0,143	+3
31	Галлий (Ga)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	5,91	30	2227	1,6	6,0	0,122	+3
49	Индий (In)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	7,30	156	2047	1,7	5,8	0,162	+1, +2, +3
81	Таллий (Tl)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	11,85	303	1457	1,8	6,1	0,167	+1, +3

Бор отличается по свойствам от других элементов (имеет высокие температуры плавления и кипения, твердость, инертность). Остальные элементы — легкоплавкие металлы, In и Tl — очень мягкие.

Химические свойства. Основность гидроксидов R(OH)₃ возрастает с увеличением Ar: H₃BO₃ — слабая кислота, Al(OH)₃ и Ga(OH)₃ — амфотерные основания, In(OH)₃ и Tl(OH)₃ — типичные основания, TlOH — сильное основание.

Металлы подгруппы алюминия (Al, Ga, In, Tl) химически достаточно активны. Они реагируют с кислотами, щелочами (Al, Ga), галогенами. Соли элементов подгруппы подвергаются гидролизу по катиону. Устойчивы лишь соли одновалентного таллия.

Al и Ga защищены тонкой оксидной пленкой; Tl разрушается при действии влажного воздуха (хранят в керосине).

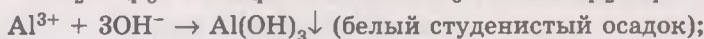
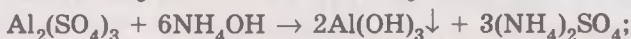
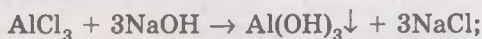
Сплавляется со щелочами или карбонатами щелочных металлов:



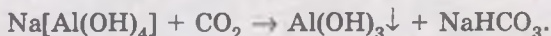
Гидроксид алюминия

Получение. Есть несколько способов получения гидроксида ($\text{Al}(\text{OH})_3$):

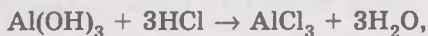
- 1) осаждение из растворов солей щелочами или гидроксидом аммония:



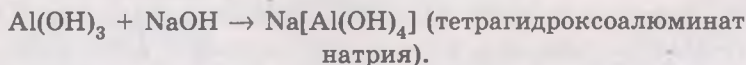
- 2) слабое подкисление растворов алюминатов:



Химические свойства. Это амфотерный гидроксид, он реагирует как основание:



как кислота:



Глава 12. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Переходные металлы — элементы побочных подгрупп периодической системы (*d*- и *f*-элементы).

Общие свойства

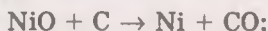
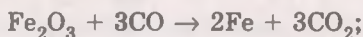
Все переходные металлы имеют низкую электроотрицательность. Проявляют переменные степени окисления. Начиная с III группы, низшая степень окисления имеет основной характер, высшая — кислотный, средняя — амфотерный.

Все элементы образуют комплексные соединения.

Подгруппа железа

Физические свойства. Свойства элементов подгруппы железа представлены в таблице 15.

Получение. Металлы подгруппы железа получают восстановлением из оксидов углем или оксидом углерода (II):



Железо

Железо (Fe) — *d*-элемент VIII группы; порядковый номер 26; атомная масса 56; ($26p_1^1$; $30n_0^1$), $26\bar{e}$ (рис. 39).

Металл средней активности, восстановитель (рис. 40).

Основные степени окисления — +2, +3.

Таблица 15

Физические свойства элементов подгруппы железа

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C	α_0	Атомный радиус, нм	Степень окисления
26	Железо (Fe)	[Ar] $3d^6 4s^2$	7,87	1535	2750	1,64	0,128	+2, +3
27	Кобальт (Co)	[Ar] $3d^7 4s^2$	8,9	1495	2870	1,7	0,125	+2, +3
28	Никель (Ni)	[Ar] $3d^8 4s^2$	8,9	1453	2732	1,75	0,124	+1, +2, +3, +4

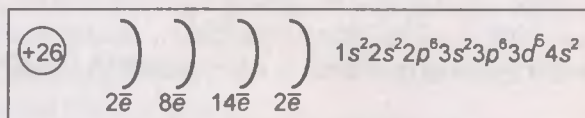


Рис. 39

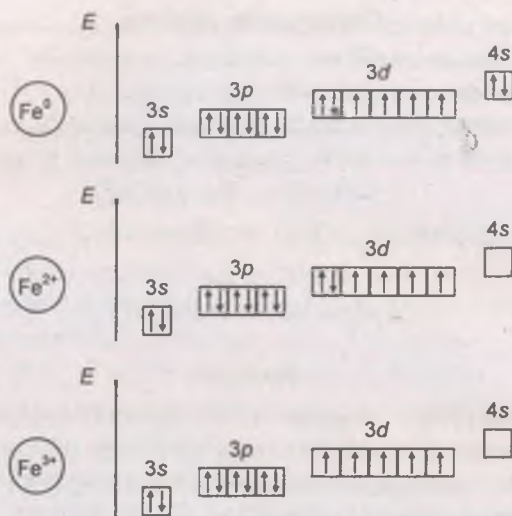
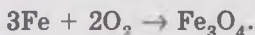


Рис. 40

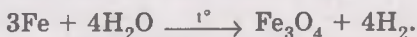
Химические свойства. На воздухе железо легко окисляется в присутствии влаги (происходит образование ржавчины):



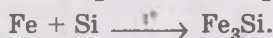
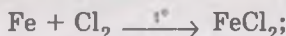
Накаленная железная проволока горит в кислороде с образованием окалины — оксида железа (II, III):



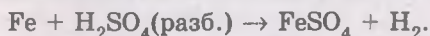
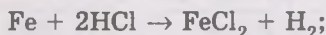
При температуре 700–900 °С железо реагирует с парами воды:



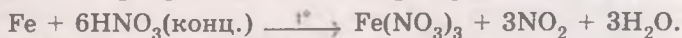
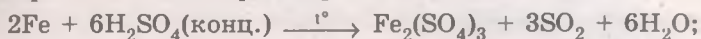
При нагревании реагирует с неметаллами:



Растворяется в соляной и разбавленной серной кислотах:

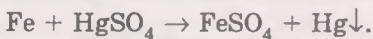


В концентрированных кислотах-окислителях железо растворяется только при нагревании:



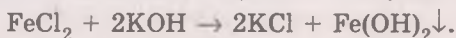
На холоде концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют железо.

Железо вытесняет металлы, которые стоят правее его в ряду напряжений, из растворов их солей:

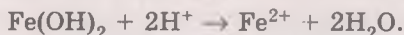
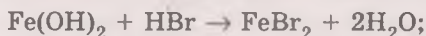


Гидроксид железа (II)

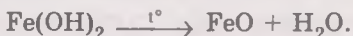
Получение. Гидроксид образуется при действии растворов щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



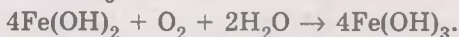
Химические свойства. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — растворим только в сильных кислотах, является слабым основанием:



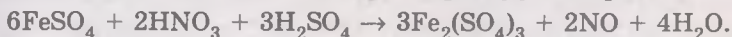
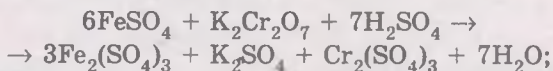
При прокаливании $\text{Fe}(\text{OH})_2$ без доступа воздуха образуется оксид железа (II) FeO :



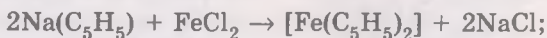
В присутствии кислорода воздуха образует белый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При окислении буреет, образуя гидроксид железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



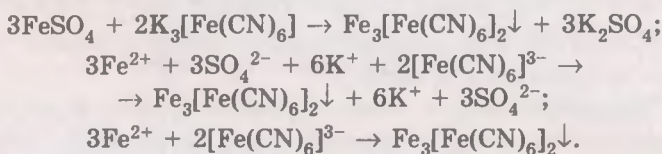
Соединения железа (II) обладают восстановительными свойствами. Они превращаются в соединения железа (III) под действием окислителей:



Соединения железа склонны к комплексообразованию (координационное число 6):



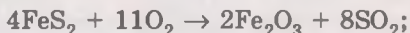
При действии гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красной кровяной соли) на растворы солей двухвалентного железа образуется синий осадок — качественная реакция на Fe^{2+} :



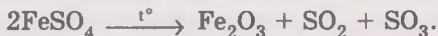
Оксид железа (III)

Получение. Fe_2O_3 образуется:

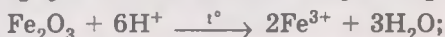
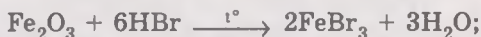
- 1) при сжигании сульфидов железа, например, при обжиге пирита:



- 2) при прокаливании солей железа:



Химические свойства. Fe_2O_3 — основной оксид. Он незначительно проявляет амфотерные свойства:



Гидроксид железа (III)

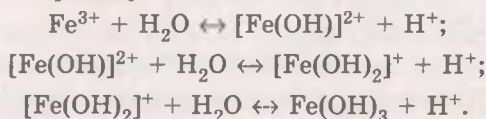
Получение. $Fe(OH)_3$ образуется при действии растворов щелочей на соли трехвалентного железа (выпадает в виде красно-бурого осадка):



Химические свойства. $Fe(OH)_3$ — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). У Fe^{2+} меньше заряд иона и больше радиус, чем у Fe^{3+} . Следовательно, $Fe(OH)_2$ легче диссоциирует.

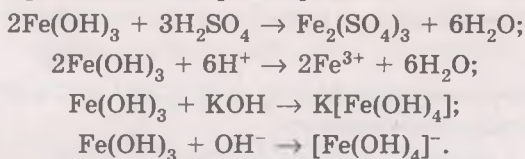
Соли железа (II) гидролизуются незначительно, соли железа (III) гидролизуются сильно. Гидролизом можно

объяснить и цвет растворов солей Fe(III). Ион Fe^{3+} почти бесцветен, но содержащие его растворы окрашены в желто-бурый цвет. Это объясняется присутствием гидроксоионов железа или молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$, которые образуются благодаря гидролизу:

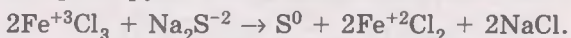


При нагревании окраска темнеет, при добавлении кислот становится более светлой. Это является следствием подавления гидролиза.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладает слабо выраженной амфотерностью. В разбавленных кислотах и концентрированных растворах щелочей происходит его растворение:

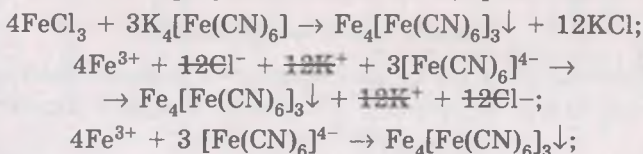


Соединения железа (III) являются слабыми окислителями. Они реагируют с сильными восстановителями:

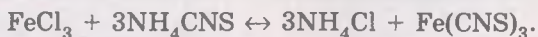


Качественные реакции на Fe^{3+} :

- 1) при действии гексацианоферрата (II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (желтой кровавой соли) на растворы солей трехвалентного железа образуется синий осадок (берлинская лазурь):



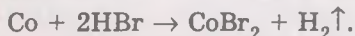
- 2) при добавлении к раствору, содержащему ионы Fe^{3+} роданистого калия или аммония, появляется интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа(III):



При взаимодействии с роданидами ионов Fe^{2+} раствор остается бесцветным.

Кобальт

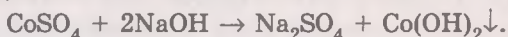
По химической активности кобальт уступает железу. Он растворяется в кислотах-окислителях и медленно — в обычных кислотах:



В простых соединениях у кобальта устойчивая степень окисления +2, в комплексных +3. Водные растворы солей кобальта (II) окрашены в розовый цвет.

Гидроксид кобальта (II)

Co(OH)_2 образуется при действии щелочей на соли кобальта (II):



На воздухе розовый осадок Co(OH)_2 буреет, окисляясь кислородом воздуха до гидроксида кобальта (III):



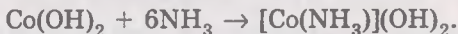
Co(OH)_2 растворяется только в сильных кислотах и является слабым основанием:



При прокаливании Co(OH)_2 образует оксид кобальта (II) CoO:

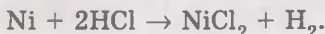


Соединения кобальта склонны к комплексообразованию (координационное число 6):



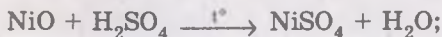
Никель и его соединения

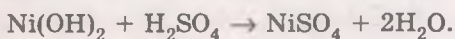
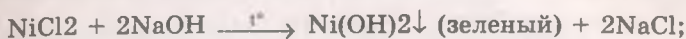
Никель очень легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и медленно — в соляной и серной кислотах:



В водных растворах ион Ni^{2+} имеет зеленую окраску. Наиболее характерна степень окисления +2.

Оксид и гидроксид никеля проявляют основной характер:





Соединения двухвалентного никеля могут давать комплексы с аммиаком:



Подгруппа меди

Подгруппа меди — побочная подгруппа I группы.

Физические свойства элементов данной подгруппы представлены в таблице 16.

Для этих металлов характерны:

- 1) высокие значения плотности, температур плавления и кипения;
- 2) высокие тепло- и электропроводность.

Химические свойства. Химическая активность металлов небольшая, убывает с увеличением атомного номера.

Медь и ее соединения

Получение. Пирометаллургия:

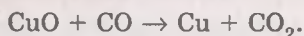


Таблица 16

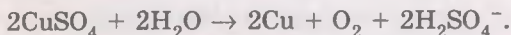
Физические свойства элементов подгруппы меди

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ , г/см ³	$t_{\text{пл.}}$, °C	$t_{\text{кип.}}$, °C	ЭО	Атомный радиус, им	Удельная электропроводность μ , мм ⁻² , ом ⁻¹	Степень окисления
29	Медь (Cu)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	8,96	1083	2595	1,9	0,127	58,1	+1, +2
47	Серебро (Ag)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	10,5	960	2180	1,9	0,144	61,0	+1
79	Золото (Au)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	19,3	1064	2700	2,4	0,144	41,3	+1, +3

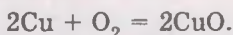
Гидрометаллургия:



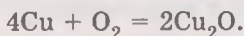
Электролиз:



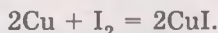
Химические свойства. При высоких температурах медь взаимодействует с неметаллами, при 400–500 °C получают оксид двухвалентной меди:



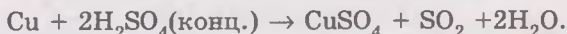
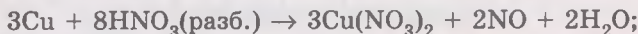
При температуре выше 1000 °C образуется оксид меди (I):



Взаимодействуя с йодом, образует йодид меди (I):

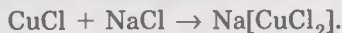


Cu находится в ряду напряжений правее водорода, поэтому не реагирует с разбавленными соляной и серной кислотами. Растворяется в кислотах-окислителях:

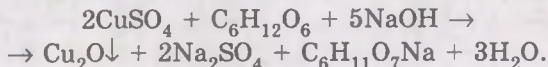


Сплавы меди с оловом — бронза, с цинком — латунь.

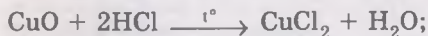
Соединения одновалентной меди встречаются в нерастворимых формах (Cu_2O , Cu_2S , CuCl) или в виде растворимых комплексов (координационное число меди 2):



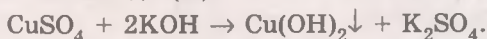
Cu_2O имеет красный цвет. Оксид получают восстановлением соединений меди (II), например, глюкозой в щелочной среде:



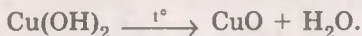
CuO — черного цвета. Восстанавливается под действием сильных восстановителей (например, CO) до меди. Обладает основным характером. При нагревании растворяется в кислотах:



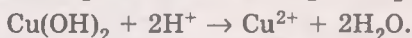
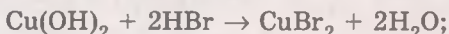
Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ — нерастворимое в воде вещество светло-голубого цвета. Образуется при действии щелочей на соли меди (II):



При нагревании чернеет, разлагаясь до оксида:



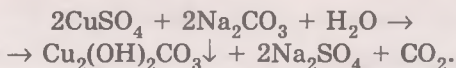
Типичное основание, растворяется в кислотах:



Растворяется в растворе аммиака и образует комплексное соединение василькового цвета (реактив Швейцера, растворяет целлюлозу). Координационное число меди 4:



Малахит ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) можно получить искусственным путем:

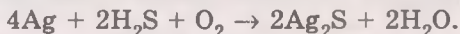


Разложение малахита проходит по реакции:

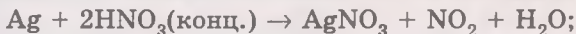
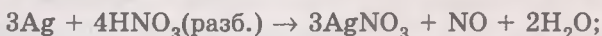


Серебро и его соединения

Серебро — благородный металл, устойчивый на воздухе. При потускнении серебра происходит реакция Гепара:

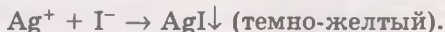
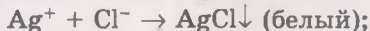


В ряду напряжений Ag находится правее водорода, поэтому растворяется только в кислотах-окислителях:



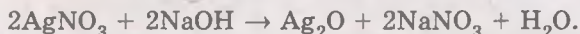
В соединениях Ag проявляет степень окисления +1.

Растворимый нитрат серебра AgNO_3 используется как реактив для качественного определения Cl^- , Br^- , I^- :

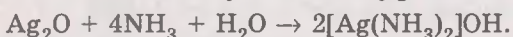


Способность данных осадков образовывать растворимые комплексные соединения уменьшаются в ряду $\text{AgCl} — \text{AgBr} — \text{AgI}$. На свету галогениды серебра разлагаются с выделением серебра.

Если добавить растворов щелочей к раствору AgNO_3 , то образуется темно-коричневый осадок оксида серебра Ag_2O :



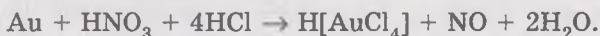
Осадки AgCl и Ag_2O растворяются в растворах аммиака с образованием комплексных соединений. Координационное число серебра 2.



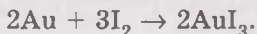
Аммиачные комплексы серебра взаимодействуют с альдегидами. Эта реакция называется реакцией серебряного зеркала.

Золото и его соединения

Золото мягче меди и серебра. Это ковкий металл, легко образует тончайшую фольгу. Этот благородный металл устойчив как в сухом, так и во влажном воздухе. Растворим только в смеси концентрированных соляной и азотной кислот («царской водке»):



При нагревании взаимодействует с галогенами:



Соединения термически неустойчивы и разлагаются при нагревании с выделением металла. Комплексообразователь (комплексы золота (III)) обладают координационными числами 4, 5 и 6).

Подгруппа марганца

Подгруппа марганца — побочная подгруппа VII группы. Свойства элементов данной подгруппы представлены в таблице 17.

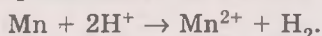
Все элементы подгруппы — серебристо-белые тугоплавкие металлы.

Таблица 17

Физические свойства элементов подгруппы марганца

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ , г/см ³	t пл., °C	t кип., °C	ЭО	Атомный радиус, пм	Степень окисления
25	Марганец (Mn)	[Ar] $3d^5 4s^2$	7,45	1244	1962	1,6	0,131	+2, +3, +4, +5, +6, +7
43	Технеций (Tc)	[Kr] $4d^5 5s^2$	11,5	2172	4876	1,36	0,136	+2, +3, +4, +5, +6, +7
75	Рений (Re)	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$	20,53	3180	5600	1,46	0,137	+3, +4, +5, +6, +7

Химические свойства. В ряду Mn — Tc — Re химическая активность понижается. Mn — металл средней активности, в ряду напряжений стоит до водорода и растворяется в соляной и серной кислотах:



Re и Tc стоят в ряду напряжений после водорода, они реагируют только с азотной кислотой:



С увеличением степени окисления усиливается кислотный характер оксидов и гидроксидов (RO — основные; R_2O_7 — кислотные, им соответствуют кислоты HRO_4).

Марганец и его соединения

Электронная конфигурация валентного слоя марганца (Mn) показана на рисунке 41.

Получение. Алюмотермия:

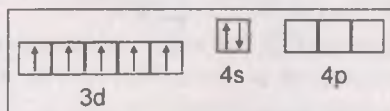
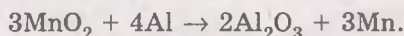
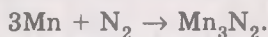
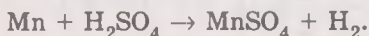


Рис. 41

Химические свойства. Mn — металл средней активности. На воздухе покрывается тонкой пленкой оксидов. Реагирует с неметаллами, например, с серой:

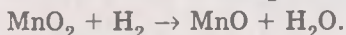


Растворяется в кислотах:

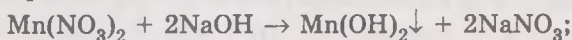


При этой реакции образуются соединения двухвалентного марганца.

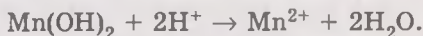
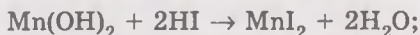
Оксид марганца (II) MnO образуется при восстановлении природного пиролюзита MnO_2 водородом:



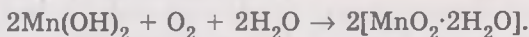
Гидроксид марганца (II) Mn(OH)_2 — светло-розовое нерастворимое в воде основание:



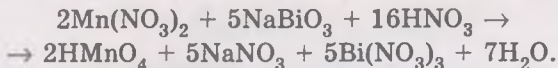
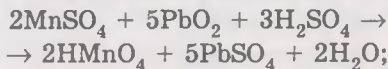
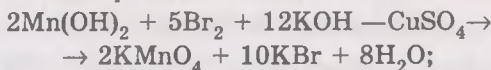
Зато он легко растворим в кислотах:



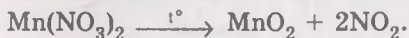
На воздухе Mn(OH)_2 быстро темнеет в результате окисления:



При действии сильных окислителей наблюдается переход Mn^{2+} в MnO_4^- .



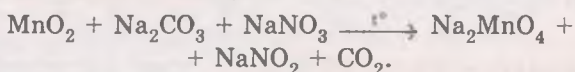
Оксид марганца (IV) MnO_2 — темно-коричневый порошок, нерастворимый в воде. Образуется при термическом разложении нитрата марганца (II):



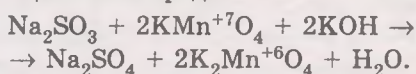
При сильном нагревании теряет кислород, превращаясь в Mn_2O_3 (при 600°C) или Mn_3O_4 (при 1000°C). Является сильным окислителем:



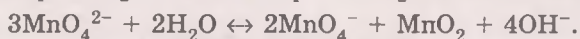
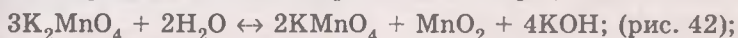
При сплавлении с содой и селитрой образует манганат натрия темно-зеленого цвета:



Манганаты можно получить при восстановлении перманганатов в щелочной среде:



Гидролиз манганатов протекает по определенной схеме:



За способность обратимо менять окраску манганат калия называют минеральным хамелеоном.

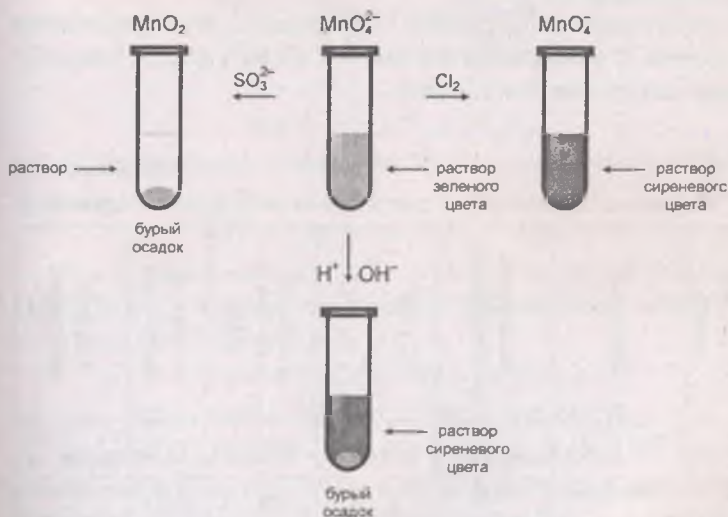
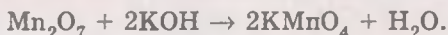


Рис. 42

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — это темно-зеленая жидкость, кислотный оксид. Его получают действием концентрированной серной кислоты на кристаллический $KMnO_4$ (марганцевая кислота $HMnO_4$ нестабильна):



При растворении в щелочах образует перманганаты:



Перманганат калия $KMnO_4$ — темно-фиолетовое кристаллическое вещество, растворимое в воде. При нагревании разлагается с выделением кислорода:



Является сильным окислителем. Восстанавливается в кислой среде до Mn^{2+} , в нейтральной — до $Mn^{+4}O_2$, а в щелочной — до $Mn^{+6}O_4^{2-}$.

Подгруппа хрома

Подгруппа хрома — побочная подгруппа VI группы.

Физические свойства. Свойства элементов представлены в таблице 18.

Все элементы подгруппы — блестящие, сероватого цвета металлы. С увеличением атомного номера растут температуры плавления и кипения.

Таблица 18

Физические свойства элементов подгруппы хрома

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	ЭО	Атомный радиус, нм	Степень окисления
24	Хром (Cr)	$[Ar] 3d^5 4s^1$	7,2	1857	2672	1,56	0,125	+1, +2, +3, +4, +5, +6
42	Молибден (Mo)	$[Kr] 4d^5 5s^1$	10,2	2610	2560	1,3	0,135	+1, +2, +3, +4, +5, +6
74	Вольфрам (W)	$[Xe] 4f^{14} 5d^4 6s^2$	19,3	3410	5660	1,4	0,141	+1, +2, +3, +4, +5, +6

Вольфрам — самый тугоплавкий из известных металлов.

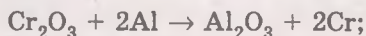
Химические свойства. В ряду Cr — Mo — W химическая активность падает. С увеличением степени окисления элементов у их оксидов и гидроксидов закономерно происходит ослабление основных свойств и усиление кислотных. Высшим оксидам RO_3 соответствуют кислоты H_2RO_4 .

В том же направлении происходит усиление окислительных свойств соединений.

Хром и его соединения

Получение. Получают хром несколькими способами:

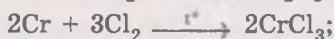
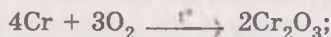
1) алюминотермией:



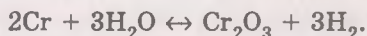
2) восстановлением оксидов оксидом углерода (II);

3) электролизом водных растворов соединений хрома.

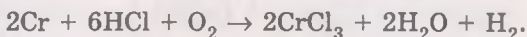
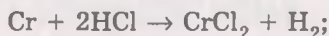
Химические свойства. При обычных условиях хром реагирует только со фтором. При высоких температурах (выше 600°C) взаимодействует с кислородом, галогенами, азотом, кремнием, бором, серой, фосфором:



В раскаленном состоянии взаимодействует с парами воды:

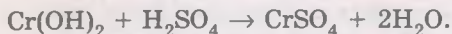


Хром растворяется в разбавленных сильных кислотах (HCl , H_2SO_4). В отсутствие воздуха образуются соли Cr^{2+} , а на воздухе — соли Cr^{3+} :

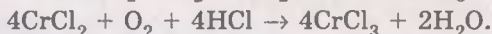
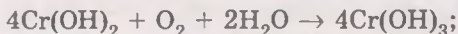


Защитная оксидная пленка, образующаяся на поверхности металла, защищает его от дальнейшего окисления и является причиной его пассивности по отношению к концентрированным растворам кислот-окислителей.

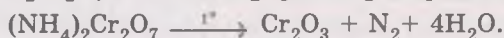
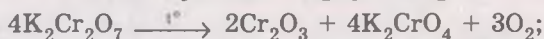
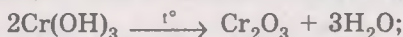
Оксид хрома (II) и гидроксид хрома (II) имеют основной характер:



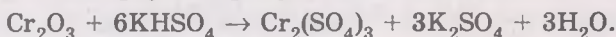
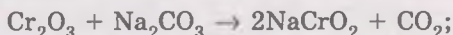
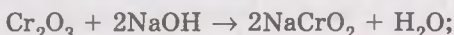
Соединения хрома (II) — сильные восстановители, переходят в соединения хрома (III) под действием кислорода воздуха:



Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зеленый нерастворимый в воде порошок. Может быть получен при прокаливании гидроксида хрома (III) или дихроматов калия и аммония:



Этот оксид амфотерный. При сплавлении Cr_2O_3 со щелочами, содой и кислыми солями получают соединения хрома со степенью окисления +3:

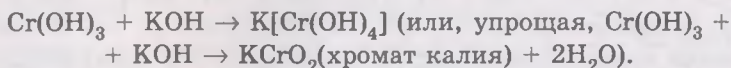
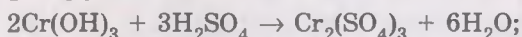
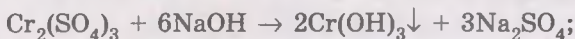


При сплавлении со смесью щелочи и окислителя получают соединения хрома в степени окисления +6:



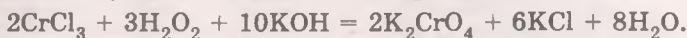
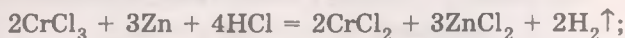
Гидроксид хрома (III) Cr(OH)_3 — нерастворимое в воде вещество зеленого цвета.

Cr(OH)_3 обладает амфотерными свойствами. Растворим в кислотах и щелочах:

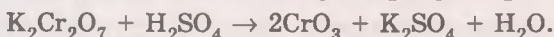
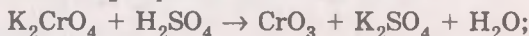


Соли хрома (III) имеют фиолетовую или темно-зеленую окраску. По химическим свойствам напоминают бесцветные соли алюминия.

Соединения Cr (III) проявляют и окислительные, и восстановительные свойства:



Оксид хрома (VI) CrO_3 — ярко-красные кристаллы, растворимые в воде. Получают его из хромата (или дихромата) калия и H_2SO_4 (конц.):



CrO_3 — кислотный оксид, образует со щелочами желтые хроматы CrO_4^{2-} :



В кислой среде хроматы превращаются в оранжевые дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



В щелочной среде данная реакция протекает в обратном направлении:



Все соединения хрома (VI) — сильные окислители:

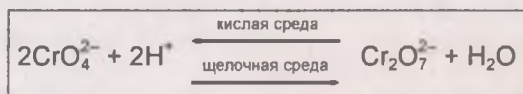
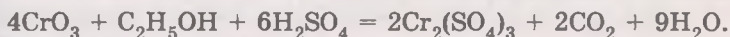
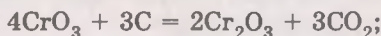


Рис. 43

Подгруппа цинка

Физические свойства. Свойства элементов II группы побочной подгруппы (подгруппы цинка) представлены в таблице 19.

Сходство элементов главной и побочной подгрупп во II группе больше, чем в I группе. Значения плотности ρ и атомного объема повышаются с увеличением атомной массы.

Таблица 19

**Физические свойства элементов II группы
побочной подгруппы цинка**

Атомный номер	Название	Электронная конфигурация	Атомный радиус, нм	ρ , г/см ³	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	ЭО	Степени окисления
30	Цинк (Zn)	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	0,132	7,13	419,4	907	1,6	+2
48	Кадмий (Cd)	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	0,148	8,64	320,9	767	1,7	+2
80	Ртуть (Hg)	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	0,15	13,59	-38,8	357	1,9	+1, +2

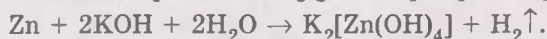
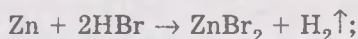
Химические свойства. Химическая активность уменьшается с увеличением A_r (в главной подгруппе наоборот).

Все элементы подгруппы — хорошие комплексообразователи (в отличие от элементов главной подгруппы).

Цинк и его соединения

Цинк — металл серебристо-белого цвета. В соединениях проявляет только одну степень окисления +2. Все соединения цинка не окрашены.

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал в кислой среде системы Zn^{2+}/Zn равен -0,76 в, а в щелочной среде системы ZnO_2^{2-}/Zn равен -1,22 в, поэтому цинк растворяется в разбавленных кислотах и щелочах:

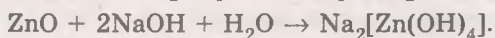
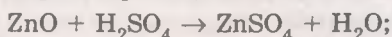


Zn не разлагает воду. В водном растворе он покрывается защитной пленкой оксида. Пленка предохраняет его от коррозии.

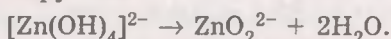
Цинк — сильный восстановитель и вытесняет менее активные металлы (стоящие справа в ряду напряжений) из растворов их солей:



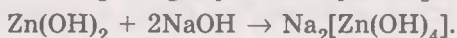
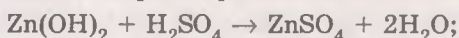
Оксид цинка имеет амфотерный характер, растворяется в кислотах и растворах щелочей:



При нагревании комплексный тетрагидроксицинкат-анион дегидратируется:



Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства. Нерастворим в воде, но растворяется в кислотах и щелочах:



Ион Zn^{2+} — энергичный комплексообразователь с координационным числом 4. В отличие от гидроксида алюминия гидроксид цинка растворяется в водном растворе аммиака:

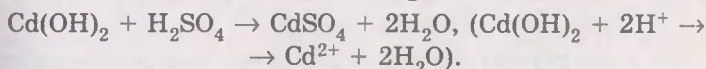
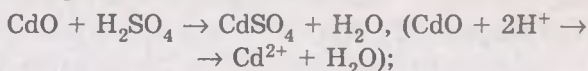


Кадмий и его соединения

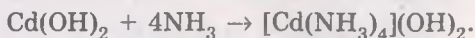
Кадмий — белый, блестящий, мягкий, ковкий металл. Он мало растворяется в неокисляющих кислотах, хорошо растворяется в разбавленной HNO_3 (нормальный потенциал $\text{Cd} / \text{Cd}^{2+} = -0,40 \text{ В}$).

Кадмий образует единственный ряд соединений, где он двухвалентен. Ион Cd^{2+} бесцветен.

Оксид кадмия CdO (коричневого цвета) и гидроксид кадмия $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (белого цвета) проявляют основной характер, растворяясь только в кислотах:

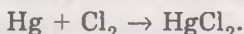
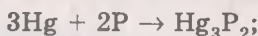


Кадмий — хороший комплексообразователь (координационное число 4). Гидроксид кадмия растворяется в водном растворе аммиака:



Ртуть и ее соединения

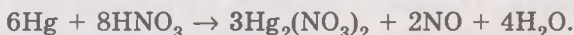
Ртуть — серебристо-белый, блестящий, единственный жидкий при комнатной температуре металл. Он обладает низкой электропроводностью (она составляет 1,7% от электропроводности серебра) и большим коэффициентом термического расширения. На воздухе проявляет устойчивость. Реагирует с серой и галогенами:



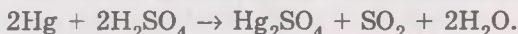
Со многими металлами дает сплавы (амальгамы) — экзотермическое образование. Пары и соединения очень ядовиты (накапливаются в организме). Ртуть не растворяется в HCl и разбавленной H_2SO_4 . В ряду напряжений металлов она находится после водорода; нормальный потенциал $\text{Hg} / \text{Hg}^{2+} = +0,85$ В. Легко растворяется в концентрированной HNO_3 с образованием нитрата ртути (II):



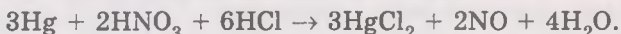
При растворении Hg в разбавленной HNO_3 образуется нитрат ртути (I):



При растворении Hg в горячей концентрированной H_2SO_4 в зависимости от избытка ртути или кислоты образуются соли одновалентной или двухвалентной ртути:

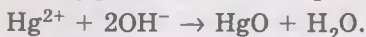
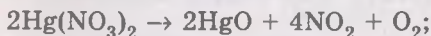
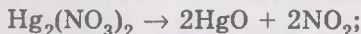


Ртуть растворяется в «царской водке»:



Оксид ртути (II) HgO — это красный кристаллический или желтый аморфный порошок, плохо растворимый в воде. Раствор имеет слабо щелочную реакцию.

Для получения оксида ртути используют следующие реакции (рис. 44):



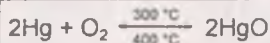
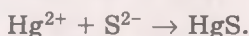
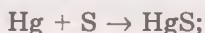


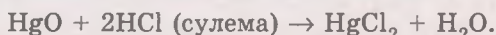
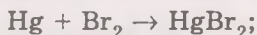
Рис. 44

Оксид легко восстанавливается. В процессе нагревания разлагается на Hg и O₂. Реагирует с кислотами с образованием солей и воды.

Сульфид ртути (II) HgS (киноварь) — ярко-красный нерастворимый в воде порошок:



Галогениды ртути (II) получают в следующих реакциях:



Сулему также получают растворением ртути в «царской водке»:



Реактив Несслера используется в качестве очень чувствительного аналитического реагента для обнаружения иона NH₄⁺ (рис. 45).

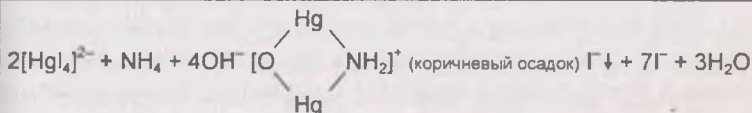
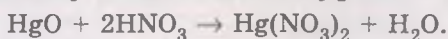
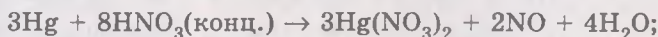
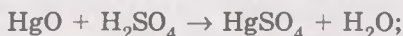


Рис. 45

Сульфат ртути (II) и нитрат ртути (II) получают растворением ртути или оксида ртути (II) в концентрированных серной или азотной кислотах соответственно:



Более активные металлы легко вытесняют ртуть из ее солей:



Раздел III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Ни один прогресс в области хозяйства не обходится без химии, особенно без органической химии. Все сферы хозяйства тесно связаны с химической наукой и технологией.

Органическая химия — это наука, изучающая вещества, которые содержат в своем составе углерод. Исключения составляют окиси углерода, углекислого газа и солей угольной кислоты, так как эти соединения по свойствам ближе к неорганическим веществам.

До середины XVIII в. органическая химия как отдельная наука не существовала. В этот период различали три вида химии: химию животных, растительную и минеральную.

Химия животных изучала вещества, входящие в состав животных организмов. Растительная химия занималась вопросами изучения веществ, входящих в состав растений, а минеральная химия, соответственно, изучала вещества, входящие в состав неживой природы.

Но такое разделение не позволяло отделить неорганические вещества от органических, так, например, янтарная кислота, относящаяся к группе минеральных веществ, на самом деле является органическим соединением, фосфат кальция, являясь неорганическим соединением, входил в группу животных веществ.

В первой половине XIX в. образовалась отдельная химическая дисциплина — органическая химия, куда вошли соединения углерода.

В то время среди ученых господствовало виталистическое мировоззрение, заключающееся в том, что органические соединения образуются под влиянием особой, сверхъестественной «жизненной силы». То есть, согласно этой теории, на практике получить органические соединения невозможно и поэтому связи между органическими и неорганическими соединениями нет. Но виталистическое мировоззрение было опровергнуто практикой и химическим экспериментом.

В 1828 г. немецкий химик Велер при работе с циановокислым аммонием случайно получил мочевины. В 1854 г. французский ученый Бертло искусственным синтезом получил вещества, относящиеся к классу жиров, а в 1861 г. русский ученый Бутлеров синтезировал соединения, которые относятся к классу сахаров. Эти факты окончательно разбили убеждения о невозможности синтеза органических соединений.

Многие достижения химиков требовали теоретического объяснения и обобщения возможных путей синтеза органических соединений и связи их свойств со строением.

Теория радикалов (Ж. Дюма, Ю. Либих, И. Берцелиус) стала исторически первой теорией органической химии. По мнению авторов, в ходе химических реакций некоторые группы атомов (радикалы) остаются неизменными и переходят из одного органического соединения в другое. В последующее время было установлено, что в органических радикалах атомы водорода замещаются на другие, отличные по своей химической природе, атомы, но при этом сохраняется неизменным тип химического соединения.

Теорию радикалов постепенно сменила теория типов (О. Лоран, Ш. Жерар, Ж. Дюма), которая была более совершенной и охватывала больший экспериментальный материал. Основой теории типов была классификация органических веществ по типам превращений: углеводороды относили к типу водорода, галогенопроизводные относили к типу хлороводорода, а спирты, эфиры, кислоты и их ангидриды — к типу воды, амины, соответственно, относили

к типу аммиака. Однако все накапливающийся материал уже не мог укладываться в известные типы. Развитие науки нуждалось в создании новой, более прогрессивной теории, для рождения которой уже сложились отдельные предпосылки:

- 1) было установлено, что углерод в возбужденном состоянии имеет валентность, равную четырем (А. Кекуле и А. Кольбе, 1857 г.);
- 2) доказана способность атома углерода к образованию длинных цепочек атомов (А. Кекуле и А. Купер, 1857 г.).

Теория химического строения органических соединений была разработана Александром Михайловичем Бутлеровым, 19 сентября 1861 г. на 36-м съезде немецких естествоиспытателей он обнародовал доклад «О химическом строении вещества».

Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова можно свести к следующему:

- 1) *все атомы в молекуле органического соединения связаны друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью.* Изменение последовательности расположения атомов приводит к образованию нового вещества с новыми свойствами. Примером этому может служить C_2H_6O . Этой формуле отвечают два разных соединения: диметиловый эфир (CH_3-O-CH_3) и этиловый спирт (C_2H_5OH);
- 2) *свойства веществ зависят от их химического строения.* Химическое строение — это определенный порядок в чередовании атомов в молекуле, во взаимодействии и взаимном влиянии атомов друг на друга, как соседних, так и через другие атомы. Следовательно, каждое вещество имеет особые физические и химические свойства. Пример: диметиловый эфир — это газ без запаха, нерастворимый в воде, $t_{пл.} -138^\circ C$, $t_{кип.} +23,6^\circ C$; этиловый спирт — жидкость с запахом, растворимая в воде, $t_{пл.} -114,5^\circ C$, $t_{кип.} +78,3^\circ C$. Данное положение теории

строения органических веществ объяснило явление изомерии. Оно широко распространено в органической химии. Данная пара соединений — диметиловый эфир и этиловый спирт — один из примеров изомерии;

- 3) *изучение свойств веществ позволяет определить их химическое строение*, которое определяет их физические и химические свойства;
- 4) *атомы углерода могут соединяться между собой*. Они образуют углеродные цепи различного вида. Цепи могут быть открытыми и замкнутыми (циклическими), прямыми и разветвленными. В зависимости от числа связей, затрачиваемых атомами углерода на соединение друг с другом, цепи могут быть насыщенными (с одинарными связями) или ненасыщенными (с двойными и тройными связями);
- 5) *каждое органическое соединение имеет одну определенную формулу строения, или структурную формулу*. Ее строят, основываясь на положении о четырехвалентном углероде и способности его атомов образовывать цепи и циклы. Строение молекулы можно изучить экспериментально химическими и физическими методами.

Бутлеров в 1864 г. заявил, что имеющиеся накопившиеся факты позволяют ему ручаться за то, что есть возможность синтеза любого органического вещества.

В дальнейшем развитии и обосновании теории строения органических соединений большую роль сыграли последователи А.М. Бутлерова — В.В. Марковников, Е.Е. Вагнер, Н.Д. Зелинский, А.Н. Несмеянов и др.

Для современного периода развития органической химии в области теории характерно возрастание методов проникновения квантовой механики в органическую химию. С их помощью можно выяснить причины того или иного взаимного влияния атомов в молекулах. В области развития органического синтеза современный период охарактеризован успехами в синтезе различных антибиотиков, разнообразных лекарственных средств, многочисленных

высокомолекулярных соединений. С точки зрения органической химии, изучаются механизмы передачи нервных импульсов, а также гормональная система организма. Ученым удалось расшифровать строение белка и осуществить его синтез.

Органическая химия продолжает интенсивно развиваться и позволяет глубже понимать естественные процессы. Это можно объяснить следующими причинами:

- 1) многообразием органических соединений. Это обусловлено тем, что углерод, в отличие от других элементов, способен соединяться друг с другом, давая длинные цепочки (изомеры). В настоящее время известно 6 млн органических соединений. Неорганических известно только около 700 тыс.;
- 2) сложностью молекул органических веществ, содержащих до 10 тыс. атомов (например, природные биополимеры — белки, углеводы);
- 3) специфичностью свойств органических соединений по сравнению с неорганическими, неустойчивостью при воздействии невысоких температур, низкой температурой плавления, горючестью;
- 4) медленно идущими реакциями между органическими веществами по сравнению с реакциями, характерными для неорганических веществ, образованием побочных продуктов, спецификой выделения получающихся веществ и технологическим оборудованием;
- 5) огромным практическим значением органических соединений. Эти соединения — наша пища и одежда, топливо, разнообразные лекарственные препараты, многочисленные полимерные материалы и т. д.

Глава 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения классифицируют с учетом строения углеродной цепи (углеродного скелета) и наличия в молекуле функциональных групп.

На схеме 1 представлена классификация органических соединений в зависимости от строения углеродной цепи.

Простейшими представителями ациклических соединений являются алифатические углеводороды — соединения, содержащие только атомы углерода и водорода. Алифатические углеводороды бывают насыщенными (алканы) и ненасыщенными (алкены, алкадиены, алкины).

Простейшим представителем алициклических углеводородов является циклопропан. Он содержит цикл из трех углеродных атомов.

Ароматический ряд объединяет ароматические углеводороды (бензол, нафталин, антрацен и т. д.), а также их производные.

Гетероциклические соединения могут содержать в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов — гетероатомов (кислород, азот, серу и др.).

В каждом представленном ряду органические соединения делятся на классы в зависимости от состава и строения. Наиболее простым классом органических соединений являются углеводороды. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или функциональные группы образуются другие классы органических соединений данного ряда.

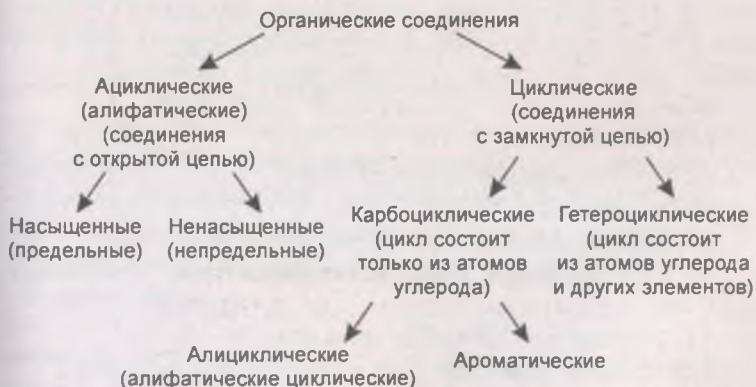


Схема 1

Функциональная группа — атом или группа атомов, устанавливающие принадлежность соединения к классам органических соединений и определяющие главнейшие направления его химических превращений.

Соединения с одной функциональной группой называются *моnofункциональными* (примером может служить метанол ($\text{CH}_3\text{-OH}$)), соединения с несколькими одинаковыми функциональными группами — *полифункциональными* (примером таких соединений может служить глицерин (рис. 46)).

С несколькими разными функциональными группами — *гетерофункциональными*, например, молочная кислота (рис. 47).

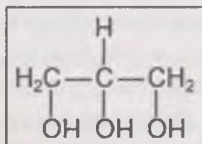


Рис. 46

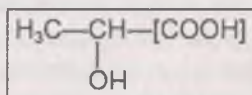


Рис. 47

Соединения каждого класса составляют гомологические ряды.

Гомологический ряд — бесконечный ряд органических соединений, которые имеют сходное строение и сходные химические свойства и отличаются друг от друга на любое число CH_2 -групп (гомологическая разность).

Основные классы органических соединений.

- I. Углеводороды (R-H).
- II. Галогенопроизводные (R-Hlg).
- III. Спирты (R-OH).
- IV. Эфиры простые и сложные (R-O-R').
- V. Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны) (рис. 48).
- VI. Карбоновые кислоты (рис. 49).
- VII. Амины (рис. 50).
- VIII. Нитросоединения (R-NO_2).
- IX. Сульфокислоты ($\text{R-SO}_3\text{H}$).

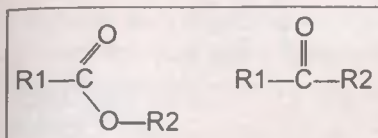


Рис. 48

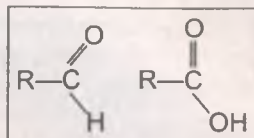


Рис. 49

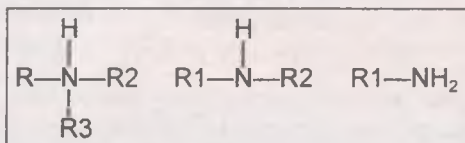


Рис. 50

Число известных классов органических соединений пересчитанными не ограничивается. Оно очень велико и все время увеличивается.

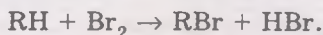
Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется за счет превращений функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Глава 3. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Органические соединения способны к химическим превращениям, которые могут проходить без изменения углеродного скелета или с изменением. Очень много реакций проходит без изменения углеродного скелета.

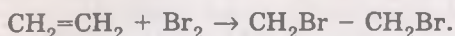
Реакции без изменения углеродного скелета:

1) замещения:



Данные реакции характерны для любых классов органических соединений. Замещению подвергаются атомы водорода или атомы любого другого элемента, кроме углерода;

2) присоединения:



Такой тип реакции характерен для соединений с кратными связями, которые могут существовать между атомами углерода, углерода и кислорода, углерода и азота и иными, а также для соединений, содержащих атомы со свободными электронными парами или вакантными орбиталями;

3) отщепления (элиминирования):



К данным реакциям способны соединения, которые содержат электроотрицательные группировки. Легко отщепляются такие вещества, как вода, галогеноводороды, аммиак;

4) изомеризации (рис. 51).

К реакциям изомеризации без изменения углеродного скелета склонны непредельные углеводороды и их производные.

К типу *реакций с изменением углеродного скелета* относятся реакции:

- 1) удлинения цепи;
- 2) укорачивания цепи;
- 3) изомеризации цепи;
- 4) циклизации;
- 5) раскрытия цикла;
- 6) сжатия и расширения цикла.

Химические реакции идут с образованием промежуточных продуктов. Путь, по которому осуществляется переход от исходных веществ к конечным продуктам, называется *механизмом реакции*. В зависимости от механизма реакции делятся на радикальные и ионные. Ковалентные связи между атомами А и В могут разрываться так, что электрон-

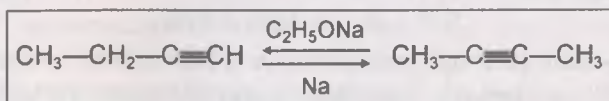


Рис. 51

ная пара или делится между атомами А и В, или передается одному из атомов. В первом случае частицы А и В, получив по одному электрону, становятся свободными радикалами. Происходит гомолитическое расщепление:



Во втором случае электронная пара переходит к одной из частиц, образуя два разноименных иона. Поскольку образовавшиеся ионы имеют различные электронные структуры, то этот тип разрыва связи называется гетеролитическим расщеплением:



Положительный ион в реакциях будет присоединять к себе электрон, т. е. будет вести себя как электрофильная частица. Отрицательный ион (так называемая нуклеофильная частица) будет атаковать центры с избыточными положительными зарядами.

Изучение условий и методов проведения, а также механизмов реакций органических соединений составляет основное содержание курса органической химии.

Изучение органической химии начинают с алифатического ряда и наиболее простого класса веществ — углеводородов.

Глава 4. УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — самые простые органические соединения. Они состоят из атомов углерода и водорода. В зависимости от характера углеродных связей и соотношения между количеством атомов углерода и водорода они делятся на предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные) с одной или несколькими кратными связями. В зависимости от строения углеродной цепи углеводороды относятся к соединениям с открытой и с замкнутой углеродной цепью, т. е. к циклическим соединениям. Среди циклических углеводородов особую группу составляют ароматические углеводороды. Они отличаются рядом специфических свойств.

Предельные (насыщенные) углеводороды

Алканы

К алканам (парафинам) относятся соединения с открытой цепью. В них атомы углерода соединены друг с другом простыми (одинарными) связями, остальные свободные их валентности насыщены атомами водорода. В обычных условиях алканы мало реакционноспособны (название «парафины» произошло от лат. *parrum affinis* — «малоактивный»).

Члены гомологического ряда предельных углеводородов имеют общую формулу C_nH_{2n+2} . Простейшим представителем насыщенных углеводородов является метан. Его структурная формула представлена на рисунке 52.

Приведенная структурная формула не отражает пространственного строения молекулы. Для рассмотрения этого строения необходимо вспомнить о формах электронных облаков и электронном строении атома углерода. Электронное строение атома углерода изображается следующим образом: $1s^2 2s^2 2p^2$ или схематически (рис. 53).

На внешней оболочке есть два неспаренных электрона. Следовательно, углерод должен быть двухвалентен. Но в подавляющем большинстве случаев углерод в органических соединениях четырехвалентен. При образовании ковалентной связи атом углерода переходит в возбужденное состояние. Электронная пара на $2s$ -орбитали разобщается, и один электрон занимает вакантную p -орбиталь. Схематически — см. рис. 54.

В результате имеется уже не два, а четыре неспаренных электрона. Поскольку эти четыре электрона различ-

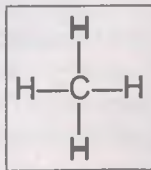


Рис. 52

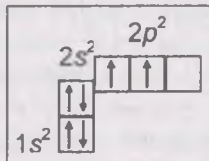


Рис. 53

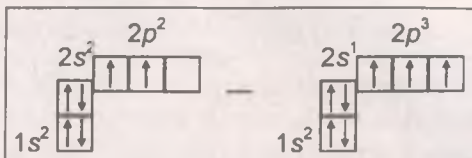


Рис. 54

ны ($2s$ - и $2p$ -электроны), связи в молекуле метана равнозначны. При «смещении» четырех орбиталей возбужденного атома углерода (одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей) образуются четыре равноценные sp^3 -гибридные орбитали. Они имеют форму гантели. Одна из половин гантели больше другой. Вследствие взаимного отталкивания sp^3 -гибридные орбитали направлены в пространстве к вершинам тетраэдра. Углы между ними составляют $109^{\circ}28'$.

Sp^3 -гибридизация характерна для атомов углерода в насыщенных углеводородах (алканах), в частности для метана. При перекрывании sp^3 -гибридной орбитали с s -орбиталью образуется σ -связь. Четыре гибридные sp^3 -орбитали атома углерода образуют четыре σ -связи с четырьмя атомами водорода. σ -связь — это одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании орбиталей по прямой, соединяющей ядра атомов, с максимумом перекрывания на этой прямой.

В молекуле метана углерод расположен в центре тетраэдра, атомы водорода — в его вершинах, все валентные углы между направлениями связей равны между собой и составляют угол в $109^{\circ}28'$. Необходимо помнить, что в молекуле этана ($\text{CH}_3\text{—CH}_3$) одна из семи σ -связей (C—C) образуется в результате перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода.

Изомерия. Первые три члена гомологического ряда алканов — метан, этан, пропан — не имеют изомеров. Бутан C_4H_{10} имеет два изомера: нормальный бутан с неразветвленной углеродной цепью и изобутан с разветвленной цепью:

- нормальный бутан: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$;
- изобутан (рис. 55).

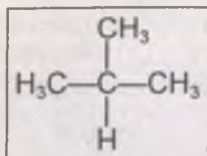


Рис. 55

Вид изомерии, при которой вещества отличаются друг от друга порядком связи атомов в молекуле, называется **структурной изомерией**, или **изомерией углеродного скелета**.

Чем больше в молекуле углеводорода числа углеродных атомов, тем больше изомеров. Например, у пентана их 3, у гексана — 5, у гептана — 9, у октана — 18, нонана — 35, а у декана $C_{10}H_{22}$ — уже 75.

Углеводородные цепи молекул алканов вращаются вокруг простых связей, принимают различные геометрические формы и переходят друг в друга. Разные геометрические формы молекул, которые переходят друг в друга путем поворота вокруг С—С связей, называются **конформациями**, или **поворотными изомерами (конформерами)**.

Конформационная изомерия этана. Конформационная (поворотная, валентная) изомерия обусловлена свободным вращением групп атомов относительно σ -связи, в результате чего молекулы различаются пространственной формой. Отдельные устойчивые состояния, которые принимает молекула в определенный момент времени в процессе вращения, называется **конформациями** (от лат. *conformis* — «подобный»), или **конформерами** (поворотными изомерами) [2, с. 40].

Конформеры могут переходить друг в друга, однако они различаются энергией и устойчивостью, соответственно, молекула стремится обрести более энергетически выгодную форму. Например, среди конформаций этана можно выделить две предельные:

- 1) обладающую максимальной энергией (заслоненная конформация);
- 2) обладающую минимальной энергией (заторможенная конформация).

Энергетически более выгодной является «заторможенная» конформация, в которой силы отталкивания между атомами водорода наименьшие. Это достигается за счет того, что атомы водорода одной метильной группы наиболее удалены от атомов водорода другой метильной группы. Существует еще одна крайняя форма — «заслоненная» конформация, в которой степень отталкивания атомов водорода наибольшая, так как они находятся друг против друга. «Заторможенная» конформация за счет вращения переходит в «заслоненную» конформацию. Энергия этого перехода не превышает 12 кДж/моль, не удается выделить их в качестве устойчивых изомеров.

В случаях, когда энергия перехода конформаций имеет большие значения, вращение либо невозможно, либо будет затруднено.

Конформационная изомерия бутана. Молекула бутана имеет множество конформаций, однако реализуются те, которые являются энергетически более выгодными. При вращении относительно друг друга 2-го и 3-го атомов углерода в молекуле бутана достигается наибольшая разность энергий, потому что метильные группы отталкиваются сильнее друг от друга, чем атомы водорода. Разность энергий между «заслоненной» и «заторможенной» конформациями в молекуле бутана равна 20 кДж/моль, это также является малой величиной, поэтому выделить отдельные конформеры на практике не удастся. Помимо крайних, можно выделить промежуточную конформацию бутана — это «скошенная» конформация (метильные группы расположены ближе, чем в «заторможенной» конформации, однако все равно достаточно удалены друг от друга).

Помимо перечисленных выше видов изомерии для предельных углеводородов характерна и оптическая (зеркальная) изомерия. Она возможна, начиная с гептана.

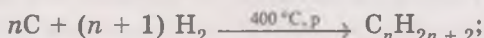
Физические свойства. При обычных условиях первые четыре члена гомологического ряда алканов — газы, C_5 – C_{17} — жидкости, а начиная с C_{18} — твердые вещества. Все алканы легче воды, в ней нерастворимы, однако растворимы

в неполярных растворителях, например в бензоле. Могут сами быть хорошими растворителями. Физические свойства некоторых алканов представлены в таблице 20.

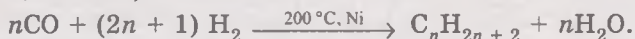
Получение. В промышленности алканы получают, главным образом, из природных источников — нефти и природного газа. Различные фракции нефти содержат алканы от C_5 до C_{30} . Природный газ в среднем на 75% состоит из метана, оставшееся приходится на этан (15%), пропан (5%) и другие газы [4, с. 16].

Лабораторные способы получения:

- 1) гидрирование угля под давлением, при температуре 400°C :



- 2) гидрирование оксида углерода при повышенной температуре; в присутствии катализаторов (железа, кобальта, никеля):



Алканы получают гидрированием непредельных или циклических углеводородов в присутствии катализаторов (платины, палладия, никеля):

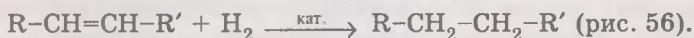


Таблица 20

Физические свойства некоторых алканов

Название	Формула	$t_{\text{пл.}},$ $^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}},$ $^\circ\text{C}$	$d_4^{20^*}$
Метан	CH_4	-182,5	-161,5	0,415 (при -164°C)
Этан	C_2H_6	-182,8	-88,6	0,561 (при -100°C)
Пропан	C_3H_8	-187,6	-42,1	0,583 (при $-44,5^\circ\text{C}$)
Бутан	C_4H_{10}	-138,3	-0,5	0,500 (при 0°C)
Изобутан	$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	-159,4	-11,7	0,563
Пентан	C_5H_{12}	-129,7	+36,07	0,626
Изопентан	$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_3$	-159,9	+27,9	0,620
Неопентан	$CH_3-C(CH_3)_3$	-16,6	+9,5	0,613

* Здесь и далее в таблицах физических свойств веществ d_4^{20} — плотность. Приводится относительная плотность, т. е. отношение плотности вещества при 20°C к плотности воды при 4°C .

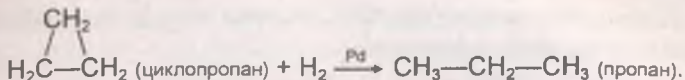
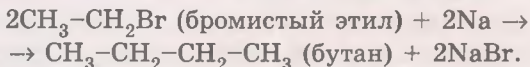
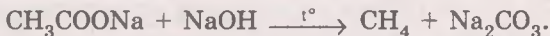


Рис. 56

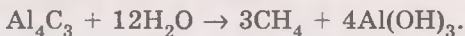
Получение алканов можно осуществить реакцией Вюрца. Она заключается в действии металлического натрия на моногалогенопроизводные углеводородов:



В лабораторной практике предельные углеводороды получают декарбоксилированием карбоновых кислот при сплавлении их со щелочами. Так получают метан при нагревании ацетата натрия с гидроксидом натрия:



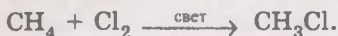
Метан можно получить гидролизом карбида алюминия:



Химические свойства. Предельные углеводороды являются химически стойкими соединениями и в обычных условиях не взаимодействуют с такими реагентами, как концентрированные кислоты, щелочи, перманганат калия. Эта их химическая пассивность объясняется их неполярностью и высокой прочностью σ -связей C—C и C—H. Такие связи способны расщепляться только гомолитически под действием радикальных частиц, следовательно, для предельных углеводородов характерны реакции радикального замещения. Продуктами данных реакций являются соединения, в которых атомы водорода замещены на другие атомы или группы атомов. Замещаются легче всего атомы водорода у третичных углеродных атомов, затем у вторичных и первичных атомов углерода. Это объясняется различными значениями энергии связи атома водорода с первичным, вторичным и третичным атомами углерода: 415, 390 и 376 кДж/моль.

Реакция галогенирования — процесс взаимодействия алканов с галогенами под действием УФ-излучения или при

повышенной температуре. Продуктами данной реакции являются галогенпроизводные:



Механизм реакции галогенирования предельных углеводородов:

- 1) под действием света молекулы хлора гомолитически распадаются на свободные радикалы, которые инициируют реакцию (рис. 57);
- 2) рост цепи называется темновой стадией, так как может протекать при отсутствии света (рис. 58);
- 3) при соединении двух каких-либо радикальных частиц происходит обрыв цепи (рис. 59).



Рис. 57

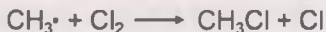
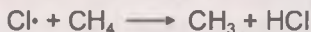
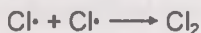
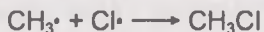


Рис. 58



При избытке хлора реакция не останавливается на образовании хлорметана, а продолжается, давая следующую смесь продуктов реакции: CH_2Cl_2 (дихлорметан), CHCl_3 (трихлорметан), CCl_4 (тетрахлорметан). Таким же механизмом реакции образуются данные продукты.

Так же, как и реакция хлорирования, осуществляется и **бромирование** алканов.

При нагревании алканов до 140°C с разбавленной (10%-ной) азотной кислотой под давлением возникает **реакция нитрования**. Нитрование — замещение атома водорода нитрогруппой. Такая реакция еще называется реакция Коновалова. В эту реакцию жидкофазного нитрования вступают все алканы, но скорость прохождения

реакции и выходы нитросоединений низкие. Самые лучшие результаты наблюдаются с алканами, которые содержат третичные углеродные атомы (рис. 60).

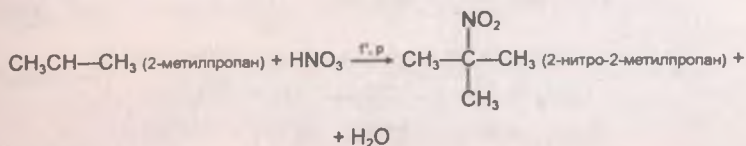
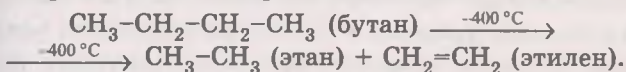


Рис. 60

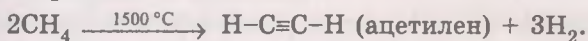
Реакция нитрования парафинов является радикальным процессом. Здесь тоже действуют обычные правила замещения.

Следует помнить, что в промышленности получило распространение парофазное нитрование — нитрование парама азотной кислоты при 250–500 °С.

При высокой температуре и наличии катализаторов предельные углеводороды подвергаются расщеплению — **крекингу**. При крекинге происходит гомолитический разрыв С–С связей с образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов с более короткими цепями:



Повышение температуры приводит к более глубоким распадам углеводородов и к дегидрированию, а именно к процессу отщепления водорода. Например, метан при 1500 °С переходит в ацетилен:



Под влиянием катализаторов и при нагревании углеводороды нормального строения подвергаются **изомеризации** — перестройке углеродного скелета с образованием алканов разветвленного строения (рис. 61).

При нормальных условиях алканы устойчивы к действию кислорода и окислителей. Если поджечь на воздухе алканы, то они горят и превращаются в двуокись углерода и воду.

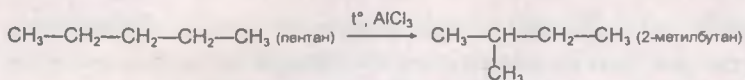
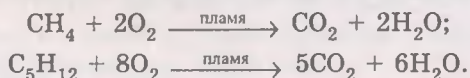


Рис. 61

При этом выделяют большое количество тепла:



Применение. Благодаря высокой экзотермичности горения газообразные и жидкие алканы используются в качестве топлива: бытового, промышленного, двигателей внутреннего сгорания и дизельных. Смесь твердых и жидких предельных углеводородов называется *вазелином* и применяется в парфюмерии, медицине и технике. Смесь твердых алканов именуют *парафином*, он используется в медицине для изготовления свечей, в промышленности — спичек, нанесения водоотталкивающих покрытий. Химическая промышленность получает на основе предельных углеводородов сажу (для производства резины и типографических красок), водород, непредельные углеводороды, идущие на синтез полимеров, в том числе каучуков; кислородсодержащие органические вещества. Галогенопроизводные алканов используются как растворители, средства тушения пожаров, хладоагенты для холодильных установок. Большое количество природного газа перерабатывается в ацетилен [4, с. 20].

Циклоалканы (циклопарафины)

Существуют углеводороды с замкнутыми цепями (циклами). По свойствам они схожи с обычными предельными углеводородами алканами (парафинами), отсюда и пошло их название — циклоалканы (циклопарафины). Общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} .

Циклоалканы — это изомеры этиленовым углеводородам. Представителями этого ряда соединений являются циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан (рис. 62).

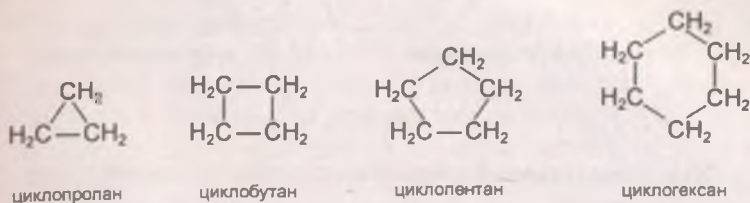


Рис. 62

Часто в органической химии структурные формулы перечисленных циклоалканов изображают без символов С и Н простыми геометрическими фигурами (рис. 63).

Изомерия. Начиная с C_4H_8 , для циклопарафинов очень характерны некоторые виды структурной изомерии. Они могут быть связаны:

- 1) с числом углеродных атомов в кольце, например, как на рисунке 64;
- 2) с числом углеродных атомов в заместителях (рис. 65);
- 3) с положением заместителя в кольце (рис. 66).

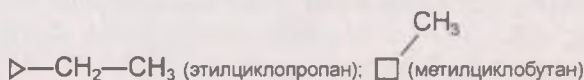
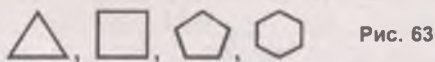


Рис. 64

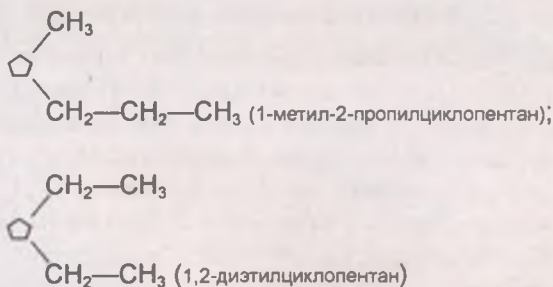


Рис. 65

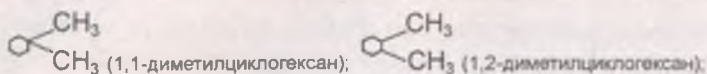


Рис. 66

Для циклоалканов характерна и межклассовая изомерия с алкенами.

При наличии двух заместителей в кольце у разных углеродных атомов возможны геометрическая цис-транс-изомерия, начиная с C_5H_{10} , и оптическая изомерия. Оптическая изомерия проявляется в случае, если молекула не имеет плоскости симметрии.

Цис-транс-изомерия в циклических соединениях

Цис-транс-изомерия циклоалканов связана с различным нахождением боковых заместителей у атомов углерода относительно плоскости цикла. Метильные группы могут располагаться по одну сторону плоскости кольца (такой изомер называется цис-изомером) и по разные стороны (такой изомер называется транс-изомером) (рис. 67).

При наложении друг на друга моделей цис- и транс-изомеров они не совмещаются. Взаимные изомеризации требуют обязательного разрыва цикла с последующим его замыканием или разрыва связи заместителя с углеродным атомом цикла и образованием новой связи с другой стороны цикла.

В циклических соединениях, наряду с цис-транс-изомерией, существует зеркальная изомерия, заключающаяся в совмещении зеркальных отражений цис-изомера с оди-

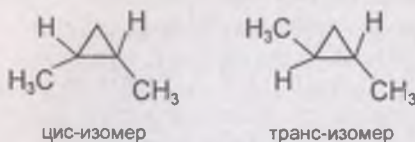


Рис. 67

наковыми заместителями при наложении их друг на друга. Стоит подчеркнуть, что речь идет об одинаковых заместителях, так как в случае цис-изомеров с различными заместителями такого эффекта не происходит. Для транс-изомеров такое совмещение невозможно. Наряду с перечисленными видами изомерии для циклоалканов характерна поворотная изомерия.

Циклобутан, циклопентан и их конформации

Циклические соединения — это такие органические соединения, в которых углеродные атомы составляют замкнутые цепи, т. е. циклы. Простейшими представителями таких соединений являются циклопарафины или циклоалканы. От количества атомов, участвующих в образовании цикла, зависит прочность данного цикла. Прочность цикла характеризуется степенью напряженности цикла. Байер в 1885 г. разработал теорию напряжения, согласно которой все циклы имеют плоское строение, а валентные углы в этих циклах отклоняются от тетраэдрического ($109^{\circ}28'$) в различной степени и тем самым создают напряжение в цикле. Мерой напряженности цикла была предложена полуразность значений тетраэдрического угла и валентного, соответственно, чем больше значение полуразности, тем менее устойчив цикл:

$$\alpha = (109^{\circ}28' - \text{валентный угол}) / 2.$$

У циклопропана межъядерные углы составляют 60° , как в равностороннем треугольнике, у циклобутана — 90° , как в квадрате, а в циклопентане — 108° , как в правильном пятиугольнике. Нормальный валентный угол для атома углерода равен $109,5^{\circ}$. Отсюда:

$$\alpha_3 = (109^{\circ}28' - 60^{\circ}) / 2 = +24,44;$$

$$\alpha_4 = (109^{\circ}28' - 90^{\circ}) / 2 = +9,44;$$

$$\alpha_5 = (109^{\circ}28' - 108^{\circ}) / 2 = +0,44.$$

Теория Байера удовлетворительно объяснила неустойчивость трех-, четырехчленных и высших циклов и устойчивость шести- и особенно пятичленного циклов. Однако,

как оказалось, в реакциях циклизации легче образуется шестичленный цикл, и высшие циклические системы тоже достаточно устойчивы. Это обусловлено тем, что циклоалканы, кроме циклопропана, не имеют плоского строения и существуют в виде конформационных изомеров, в которых снижаются различные виды напряжения, а валентный угол приближается к тетраэдрическому, что уменьшает угловое напряжение.

В циклобутане один из атомов углерода располагается выше или ниже плоскости, в которой находятся три остальных углеродных атома, тем самым форма его получается как бы вспученной.

Конформеры цикlopentана — см. рисунок 68.

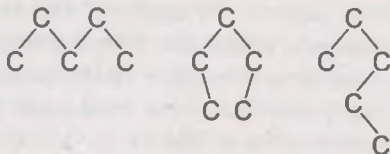


Рис. 68

Циклогексан и его конформации

Неплоское строение характерно также для циклогексана и больших циклов. В случаях существования циклогексана в двух конформациях — «кресла» и «ванны» — в его молекуле сохраняются валентные углы. Менее напряженной является конформация «кресла». При этом цикл претерпевает непрерывную инверсию с промежуточным образованием конформера II (*inversio* с лат. — «переворачивание, перестановка»).

Двенадцать связей С—Н, имеющиеся у циклогексана в конформации «кресла», делятся на два типа. Шесть из них направлены радиально от кольца к периферии молекулы. Они называются **экваториальными связями** (е-связи), остальные шесть связей направлены параллельно друг другу и оси симметрии. Они называются **аксиаль-**

ными (α -связи). Три аксиальные связи направлены в одну сторону от плоскости цикла, три — в другую (имеется чередование: вверх-вниз).

Физические свойства. Циклоалканы имеют более высокие температуры плавления, кипения и большую плотность, по сравнению с соответствующими алканами. При одинаковом составе температура кипения циклопарафина тем выше, чем больше размер цикла. Циклоалканы в воде не растворяются, но растворяются в органических растворителях. Физические свойства некоторых циклоалканов представлены в таблице 21.

Получение. Очень часто для получения циклоалканов применяются следующие способы:

1) циклизация дигалогенопроизводных углеводов:

а) при действии цинка в этиловом спирте на соответствующее дигалогенопроизводное цепь углеродных атомов замыкается. Образуется циклоалкан (Г. Густавсон) (рис. 69);

б) при действии амальгамы лития на 1,4-дибромбутан образуется циклобутан (рис. 70);

2) гидрогенизация ароматических соединений (рис. 71).

Таблица 21

Физические свойства некоторых циклоалканов

Соединение	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Циклопропан	-126,9	-33	0,688 ¹
Метилциклопропан	-177,2	+0,7	0,6912 ²
Циклобутан	- 80	+13	0,7038
Метилциклобутан	-149,3	+36,8	0,6931
Циклопентан	- 94,4	+49,3	0,7460
Метилциклопентан	-142,2	+71,9	0,7488
Циклогексан	6,5	+80,7	0,7781

¹ При температуре кипения.
² При -20,0 °C.

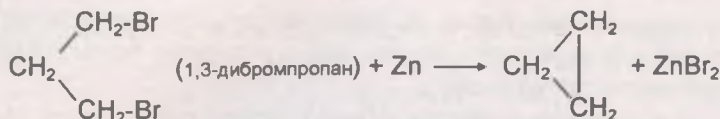


Рис. 69

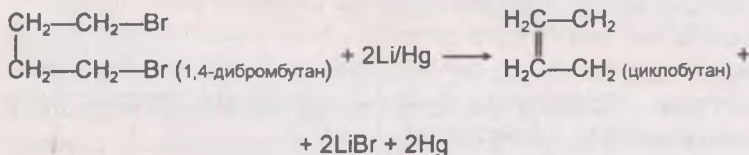


Рис. 70

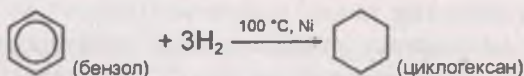


Рис. 71

Химические свойства. Химические свойства циклопарафинов зависят от числа атомов углерода, составляющих цикл. Низшие циклоалканы (циклопропан и циклобутан) ведут себя как ненасыщенные углеводороды, они способны вступать в реакции присоединения. Циклоалканы, у которых большое количество углеродных атомов в цикле, ведут себя как алканы — для них характерны реакции замещения. Причины различия заключаются в химическом поведении циклоалканов (см. «Циклогексан и его конформации»).

При каталитическом гидрировании трех-, четырех- и пятичленные циклы разрываются и образуют алканы — реакция гидрирования (рис. 72).

Из этого примера следует, что пятичленный цикл разрывается только при высоких температурах.

Трехчленный цикл при галогенировании разрывается и присоединяет атомы галогена (рис. 73).

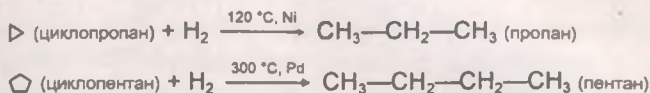


Рис. 72

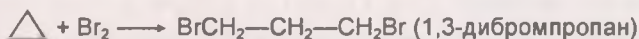


Рис. 73

Циклопарафины с пяти- и шестичленными циклами вступают при галогенировании в реакции замещения (рис. 74).

Гидрогалогенирование — циклопропан и его гомологи взаимодействуют с галогеноводородами с разрывом цикла (рис. 75).

Реакция осуществляется в соответствии с правилом Марковникова (см. «Непредельные углеводороды»).

Другие циклопарафины с галогеноводородами не реагируют.

Соединения с шестичленными циклами при нагревании в присутствии катализатора дегидрируются, образуют ароматические углеводороды (рис. 76).

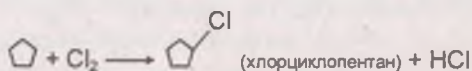


Рис. 74

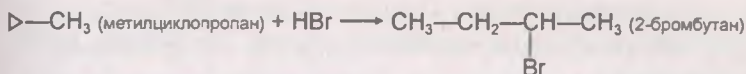


Рис. 75

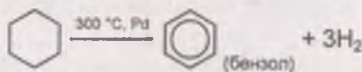


Рис. 76

Несмотря на устойчивость циклопарафинов к окислителям в нормальных условиях, при нагревании сильные окислители превращают их в двухосновные карбоновые кислоты с тем же числом углеродных атомов (рис. 77).

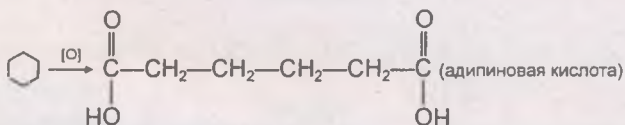


Рис. 77

Применение. В процессе ароматизации нефти циклогексан и метилциклогексан превращаются в бензол, толуол и другие вещества, которые, в свою очередь, широко применяются в производстве красителей, медикаментов и т. д. Для наркоза в медицине используют циклопропан.

Непредельные углеводороды

К ним относятся: алкены, алкадиены и алкины.

Алкены

Алкены (олефины), или этиленовые углеводороды, — углеводороды, которые содержат в молекуле одну двойную связь и имеют общую формулу C_nH_{2n} .

Изомерия. Кроме изомерии, связанной со строением углеродной цепи, в ряду олефинов наблюдается изомерия положения двойной связи.

У олефинов есть пространственная (геометрическая), или цис-транс-изомерия. Ее существование обусловлено отсутствием свободного вращения атомов, связанных двойной связью.

Метильные группы в приведенных примерах могут располагаться следующим образом:

- 1) по одну сторону двойной связи (такой изомер — цис-изомер);
- 2) по разные стороны (такой изомер — транс-изомер).

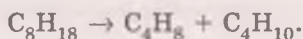
Названия упомянутых изомеров происходят от латинского *cis* — «на этой стороне» и *trans* — «через, на другой

стороне». Превращение изомеров друг в друга невозможно без разрыва двойной связи.

Физические свойства. По своим физическим свойствам этиленовые углеводороды очень близки к алканам. При обычных условиях углеводороды C_2-C_4 — газы, C_5-C_{17} — жидкости, высшие представители — твердые вещества. Температура плавления, кипения и плотность увеличиваются с ростом молекулярной массы. Все олефины гораздо легче воды. Они плохо растворимы в ней, но растворяются в органических растворителях.

Физические свойства некоторых алкенов представлены в таблице 22.

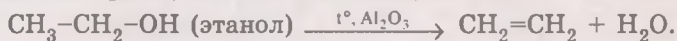
Получение. Крекинг алканов, входящих в состав нефти является основным способом получения алкенов, используемым в промышленности:



Крекинг протекает по радикальному механизму при температурах 400–700 °С.

Все более значительные количества алкенов получают дегидрогенизацией алканов при повышенной температуре с катализатором (рис. 78).

В лабораториях алкены получают дегидратацией (отщеплением воды) спиртов при нагревании с водоотнимающими средствами (концентрированной серной или фосфорной кислотами) или при пропускании паров спирта над катализатором (окисью алюминия):



Порядок дегидратации вторичных и третичных спиртов определяется правилом Зайцева: при образовании воды атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного соседнего атома углерода, т. е. с наименьшим количеством водородных атомов (рис. 79).

При действии спиртового раствора щелочи происходит реакция дегидрогалогенирования галогенопроизводных алканов. Направление данной реакции соответствует правилу Зайцева (рис. 80).

Таблица 22

Физические свойства некоторых алкенов

Название	Формула	$t_{\text{пл.}},$ °C	$t_{\text{кип.}},$ °C	d_4^{20}
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169,2	-103,8	0,570 (при -103,8 °C)
Пропилен	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	-187,6	-47,7	0,610 (при -47,7 °C)
Бутен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-185,3	-6,3	0,630 (при -10 °C)
Цис-бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}-\text{H} \end{array}$	-138,9	+3,5	0,644 (при -10 °C)
Транс-бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{ H} \end{array}$	-105,9	+0,9	0,660 (при -10 °C)
Изобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-140,8	-6,9	0,631 (при -10 °C)
Пентен-1	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-165,2	+30,1	0,641 (при -25 °C)
Цис-пентен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \text{ H} \end{array}$	-151,4	+37,0	0,656
Транс-пентен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{H} \text{ C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-140,2	+36,4	0,649

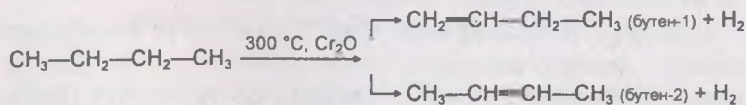


Рис. 78

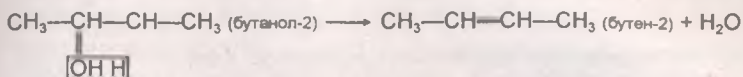


Рис. 79

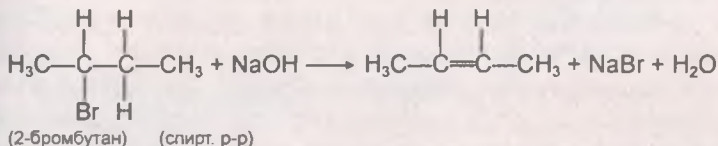


Рис. 80

При реакции дегалогенирования, также используемой для получения алкенов, происходит отщепление двух атомов галогена от соседних атомов углерода. Этот процесс проходит при нагревании дигалогенидов с активными металлами (рис. 81).

Химические свойства. Углеродные атомы в молекуле этилена находятся в sp^2 -гибридизации, т. е. в гибридизации участвуют одна s - и две p -орбитали. В итоге каждый атом углерода обладает тремя гибридными sp^2 -орбиталями. Оси этих орбиталей находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одной негибридной гантелеобразной p -орбиталью. Ее ось расположена под прямым углом к плоскости осей трех sp^2 -орбиталей. Одна из трех гибридных орбиталей атома углерода перекрывается с подобной орбиталью другого атома углерода, образуя σ -связь. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь атомов углерода перекрывается с s -орбиталью атомов водорода. Это приводит к образованию в той же плоскости четырех σ -связей

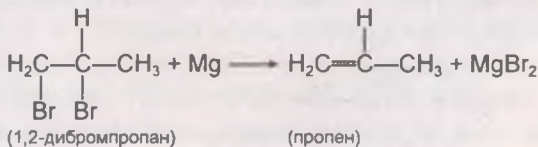
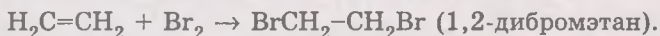


Рис. 81

C—H. Две негибридные *p*-орбитали атомов углерода взаимно перекрываются и образуют π -связь. Максимальная плотность этой связи расположена перпендикулярно плоскости σ -связей. Таким образом, двойная связь алкенов представляет собой сочетание σ - и π -связей.

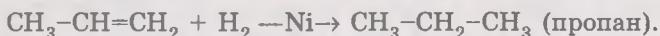
π -связь, образованная боковым перекрыванием *p*-орбиталей, менее прочна, чем σ -связь, поэтому она легче разрывается, а освободившиеся электроны образуют две новые σ -связи с атомами или группами атомов реагента. Поэтому для алкенов характерны реакции присоединения, в которых двойная связь является донором электронов. Такие реакции называют реакции электрофильного присоединения.

Алкены при нормальных условиях присоединяют галогены. Это приводит к образованию дигалогенопроизводных алканов, которые содержат атомы галогена у соседних углеродных атомов:



Приведенная реакция — обесцвечивание алкеном бромной воды — является качественной реакцией на наличие двойной связи.

Алкены легко присоединяют водород в присутствии катализаторов (Pt, Pd, Ni), образуя впоследствии предельные углеводороды:



При гидрогалогенировании этилен и его гомологи способны присоединять галогеноводороды, приводя к образованию галогенопроизводных углеводородов:



Присоединение галогеноводородов к пропилену и другим алкенам происходит по правилу Марковникова: водород присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи (рис. 82).

Электрофильное присоединение к алкенам. Двойная связь алкенов легко поляризуется. На поляризацию оказывают влияние заместители. Рассмотрим влияние метильной группы и атома фтора как заместителей на распределение электронной плотности при двойной связи.

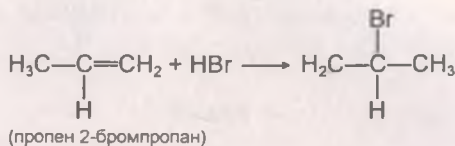


Рис. 82

В молекуле этилена распределение электронной плотности равномерно вследствие симметричности молекулы. Электронно-донорные заместители (метильная группа) смещают электронную плотность двойной связи в сторону незамещенного атома углерода. Поэтому на атомах углерода возникают частичные заряды δ^+ и δ^- . При наличии электронно-акцепторного заместителя (атома фтора) смещение электронной плотности осуществляется в сторону атома углерода, который связан с галогеном.

Реакция присоединения хлористого водорода к несимметричным алкенам проходит по правилу Марковникова. Атом водорода присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, т. е. к атому углерода с наибольшим числом водородных атомов (рис. 83).

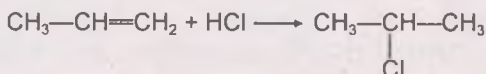
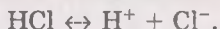
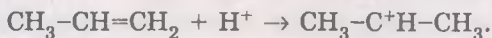


Рис. 83

Необходимо рассмотреть механизм приведенной реакции. На первой стадии осуществляется диссоциация HCl на протон (электрофил) и хлорид-анион (нуклеофил):



Образующийся протон атакует двойную связь исходного алкена, что приводит его к вторичному карбониевому катиону:



На последней стадии механизма хлорид-анион присоединяется к карбониевому катиону. Образуется конечный продукт — хлористый изопропил (рис. 84).

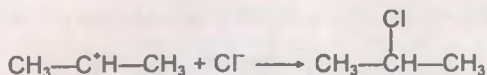


Рис. 84

В присутствии минеральных кислот олефины присоединяют воду. При этом образуются спирты (рис. 85).

Сульфатация (О-сульфирование): взаимодействие алкенов с H_2SO_4 приводит к образованию кислых эфиров серной кислоты (рис. 86).

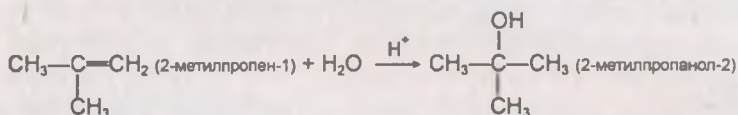


Рис. 85

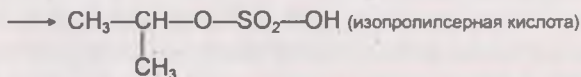
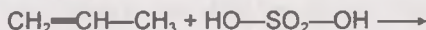
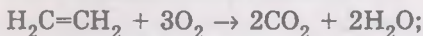


Рис. 86

Из примеров видно, что направление реакций гидратации и сульфирования тоже определяется правилом Марковникова.

Алкены легко окисляются. В зависимости от условий проведения реакции происходит образование различных продуктов:

- 1) при сжигании на воздухе олефины распадаются на углекислый газ и воду:



- 2) при окислении алкенов разбавленным раствором перманганата калия образуются двухатомные спирты — гликоли (реакция Вагнера). Реакция протекает на холоде (рис. 87).

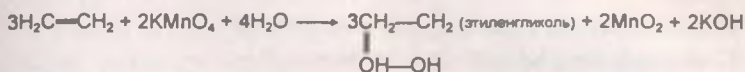


Рис. 87

При образовании оксида марганца (IV) раствор перманганата калия обесцвечивается, поэтому реакция Вайдера применяется в аналитической химии как качественная на двойную связь;

3) при жестком окислении алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде происходит полный разрыв двойной связи. В этом случае образуются кислоты или кетоны (рис. 88).

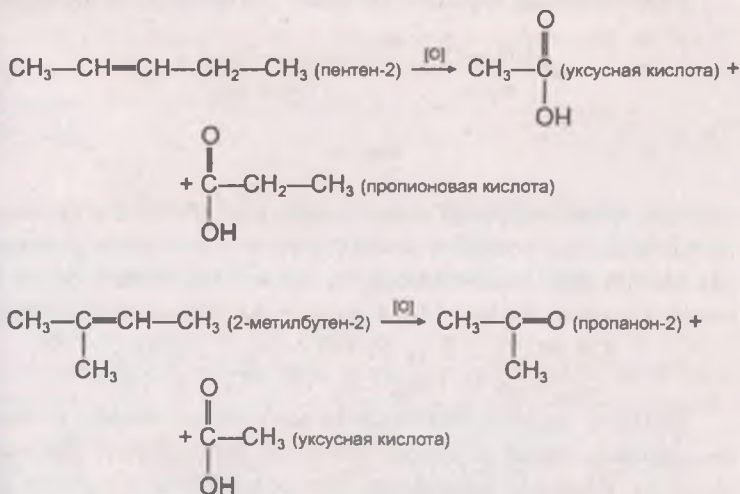


Рис. 88

По продуктам реакции (кислотам и кетонам) делают вывод о строении и составе радикалов, связанных с этиленовой группировкой в исходном веществе.

Реакции полимеризации в зависимости от механизмов реакции делятся на несколько видов:

1) радикальная полимеризация;

- 2) ионная полимеризация (катионная);
- 3) ионная полимеризация (анионная).

Реакция полимеризации — процесс образования высокомолекулярного соединения (полимера) путем соединения друг с другом молекул исходного низкомолекулярного соединения (мономера). При полимеризации двойные связи в молекулах исходного непредельного соединения разрываются, и за счет образующихся свободных валентностей эти молекулы соединяются друг с другом.

Полимеризация олефинов вызывается нагреванием, давлением, облучением, действием свободных радикалов или катализаторов. В упрощенном виде такую реакцию можно представить следующим образом (пример, этилен) (рис. 89).

Радикальная полимеризация. Радикальная полиме-

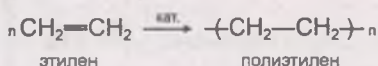
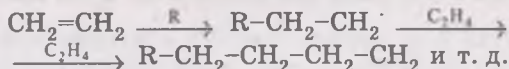
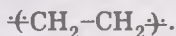


Рис. 89

ризация инициируется веществами, способными в условиях проводимой реакции распадаться на свободные радикалы (например, пероксидами), а также действием тепла и света. Рассмотрим механизм радикальной полимеризации:



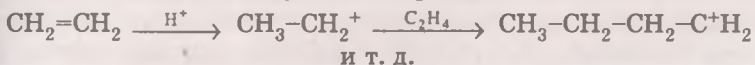
Вначале радикал-инициатор атакует молекулу этилена, двойная связь которой при этом распадается гомолитически. Радикал-инициатор присоединяется к одному из атомов углерода. Тем самым образуется новый радикал, который атакует следующую молекулу этилена, процесс повторяется, и растущая частица полимера является свободным радикалом до самого момента стабилизации. Конечную группу молекулы полимера образует радикал-инициатор. Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом:



Обрыв цепи происходит или в результате взаимодействия двух растущих полимерных цепей с образованием одной полимерной молекулы или при столкновении растущего полимера с молекулой регулятора роста цепи. Регулятор роста цепи — специально добавленное вещество, которое легко отдает атом водорода или галогена.

Ионная полимеризация, как видно из названия, происходит благодаря образованию реакционно способных ионов из молекул мономера. В зависимости от природы растущей частицы полимера ионная полимеризация может быть катионной или анионной.

Ионная полимеризация катионная. Катализаторами катионной полимеризации могут быть кислоты, хлориды алюминия, бора и т. д. Катализатор регенерируется и не входит в состав полимера. Механизм катионной полимеризации этилена в присутствии кислоты как катализатора представляют следующим образом:

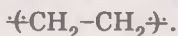


Протон атакует молекулу этилена и вызывает разрыв двойной связи, присоединяется к одному из атомов углерода. При этом образуются карбониевый катион, или карбкатион.

Представленный тип распада ковалентной связи называется **гетеролитическим расщеплением**. Название происходит от греч. *heteros* — «иной, разный». Образующийся карбкатион атакует следующую молекулу этилена и приводит к образованию нового карбкатиона. Последний вызывает дальнейшее превращение исходного соединения.

В данном случае растущей частицей полимера является карбкатион.

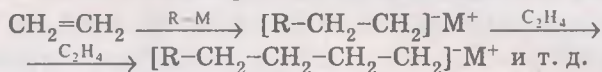
Элементарная ячейка полиэтилена представляется следующим образом:



Обрыв цепи происходит в том случае, если захватывается растущим катионом соответствующий анион или теряется протон и образовывается двойная связь.

Ионная полимеризация анионная. Катализаторами анионной полимеризации могут являться некоторые металлорганические соединения, амиды щелочных металлов и т. д.

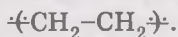
Механизм анионной полимеризации этилена под влиянием металлалкилов представляется следующим образом:



Металлалкил атакует молекулу этилена и под ее воздействием проводит диссоциацию металлалкила на катион металла и алкил-анион. Образовавшийся алкил-анион вызывает гетеролитическое расщепление π -связи в молекуле этилена. Он присоединяется к одному из атомов углерода и дает новый карбанион, который стабилизируется катионом металла. Образующийся карбанион атакует следующую молекулу этилена, приводя тем самым к образованию нового карбаниона. Тот, в свою очередь, вызывает дальнейшее аналогичное превращение исходного соединения в полимерный продукт с заданной степенью полимеризации (с заданным числом мономерных звеньев).

Растущая частица полимера представляет собой карбанион.

Элементная ячейка полиэтилена представляется следующим образом:



Применение. Алкены широко используются в промышленности в качестве исходных веществ для получения растворителей (спиртов, дихлорэтана, эфиров гликолей и пр.), полимеров (полиэтилена, поливинилхлорида, полиизобутилена и др.) и многих других важнейших продуктов.

Диеновые углеводороды (алкадиены)

Диеновые углеводороды (алкадиены) — это непредельные углеводороды, которые содержат две двойные углерод-углеродные связи. Общая формула алкадиенов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от расположения двойных связей диены подразделяются на три типа:

- 1) углеводороды с *кумулярованными* двойными связями, т. е. примыкающими к одному атому углерода. Примерами могут служить пропадиен или аллен $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$;
- 2) углеводороды с *изолированными* двойными связями, т. е. разделенными двумя и более простыми связями. Примером служит пентадиен-1,4 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
- 3) углеводороды с *сопряженными* двойными связями, т. е. разделенными одной простой связью. Пример: бутadiен-1,3 или дивинил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 2-метил-бутadiен-1,3 или изопрен (рис. 90).

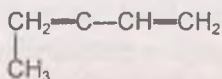


Рис. 90

Наибольший интерес представляют углеводороды с сопряженными двойными связями.

Физические свойства. Бутadiен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Температура плавления $-108,9^\circ\text{C}$, кипения $-4,5^\circ\text{C}$. Растворяется в эфире, бензоле, не растворяется в воде.

2-метилбутadiен-1,3 — летучая жидкость. Температура плавления -146°C , кипения $+34,1^\circ\text{C}$. Растворяется в большинстве углеводородных растворителей, эфире, спирте, не растворяется в воде.

Получение. Углеводороды с сопряженными двойными связями получают:

- 1) дегидрированием алканов, содержащихся в природном газе и газах нефтепереработки, при пропускании их над нагретым катализатором (рис. 91):

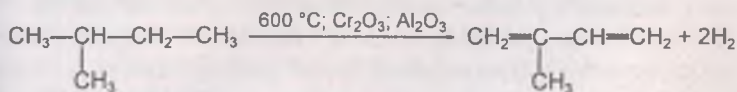
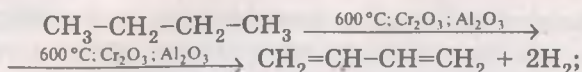
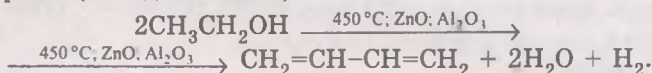


Рис. 91



- 2) дегидрированием и дегидратацией этилового спирта при пропускании паров спирта над нагретыми катализаторами (метод Лебедева):



Химические свойства. Атомы углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Это значит, что его атомы расположены в одной плоскости и у каждого из них есть одна p -орбиталь, занятая одним электроном и расположенная перпендикулярно к упомянутой плоскости.

P -орбитали всех атомов углерода перекрываются друг с другом не только между первым и вторым, третьим и четвертым атомами, но и между вторым и третьим. Следовательно, связь между вторым и третьим атомами углерода не является простой σ -связью, а обладает некоторой плотностью π -электронов (слабым характером двойной связи). Это значит, что σ -электроны не принадлежат строго определенным парам атомов углерода. В молекуле происходит образование единого π -электронного облака за счет равномерного распределения π -электронной плотности по всей молекуле (делокализация π -электронов). В результате этого процесса в молекуле выравниваются длины связей и электронная плотность.

Взаимодействие двух более соседних π -связей с образованием единого π -электронного облака называется **эффектом сопряжения**.

Поэтому можно сказать, что молекула бутадиена-1,3 имеет систему сопряженных двойных связей.

Способность алкадиенов присоединять реагенты не только к соседним углеродным атомам (1,2-присоединение), но и к двум концам сопряженной системы (1,4-присоединение) с образованием двойной связи между вторым и третьим углеродными атомами, объясняется особенностью их строения.

Следует отметить, что продукт 1,4-присоединения является основным. Рассмотрим реакции галогенирования и гидрогалогенирования сопряженных диенов (рис. 92).

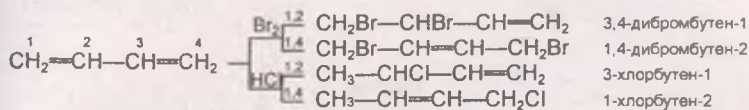


Рис. 92

Как пройдет реакция присоединения по механизму 1,2- или 1,4-присоединение зависит от условий проведения реакции и от природы реагента.

Очень важная особенность сопряженных диеновых углеводородов — их способность вступать в реакцию полимеризации. Полимеризация, как и у олефинов, происходит под влиянием катализаторов или инициаторов. Она может протекать по схемам 1,2- и 1,4-присоединения (рис. 93).

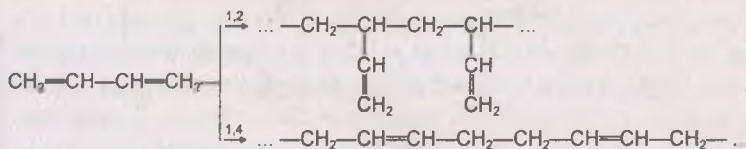


Рис. 93

Полимеризация диеновых соединений. В упрощенном виде реакцию полимеризации бутадиена-1,3 по схеме 1,4-присоединения можно представить следующим образом (рис. 94).

Для сопряженных диенов процесс полимеризации проходит легче, чем для алкена, так как обе двойные связи диена участвуют в полимеризации. В процессе полимеризации сопряженного бутадиена две двойные связи разрываются, образуется двойная связь между вторым и третьим

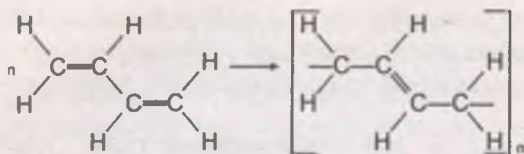


Рис. 94

атомами углерода, а рост цепи происходит за счет электронов крайних атомов углерода в цепи. Они обобщаются с электронами крайних углеродных атомов другой молекулы и связывают мономеры в полимерную цепочку.

Элементарная ячейка полибутадиена представлена на рисунке 95.

Данный полимер имеет транс-конфигурацию элементарной ячейки. Однако в практическом применении наиболее ценны продукты, получаемые в процессе полимеризации диеновых углеводородов по схеме 1,4-присоединения с цис-конфигурацией (рис. 96).

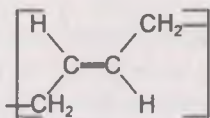


Рис. 95

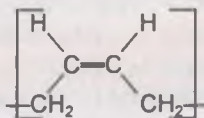


Рис. 96

Натуральный и синтетический каучуки

Натуральный каучук получают из млечного сока (латекса) каучуконосных растений, например гевеи, растущей в тропических лесах Бразилии.

При нагревании без доступа воздуха каучук распадается на диеновые углеводороды: 2-метилбутадиен-1,3, или изопрен. Каучук — это стереорегулярный полимер, в котором молекулы изопрена соединены друг с другом по схеме 1,4-присоединения с цис-конфигурацией полимерной цепи (рис. 97).

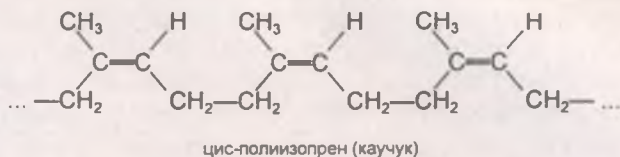


Рис. 97

Молекулярная масса натурального каучука изменяется в пределах от 7×10^4 до $2,5 \times 10^6$.

Транс-полимер изопрена также встречается в природе в виде гуттаперчи (рис. 98).

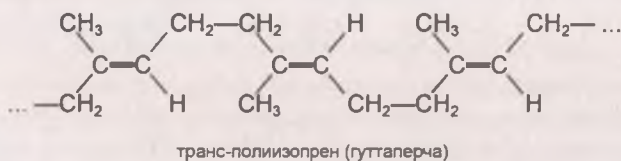


Рис. 98

Натуральный каучук характеризуется эластичностью и непроницаемостью для воды и газов. Однако он при нагревании размягчается, а при охлаждении теряет свою эластичность и становится хрупким. В промышленности этот недостаток устраняется с помощью **вулканизации**. Процесс вулканизации заключается в нагревании каучука с серой, в результате чего в молекуле образуются дисульфидные мостики, которые как бы сшивают отдельные полимерные цепи. Процесс вулканизации проходит при температуре 130–140 °С. В простом виде процесс вулканизации каучука можно представить следующим образом (рис. 99).

Крупные трехмерные молекулы образуются за счет присоединения атомов серы к местам разрыва некоторых двойных связей. При частичной вулканизации каучука образуется **резина**. Резина обладает значительно большей прочностью, чем каучук, но менее эластична. При увеличении количества серы образуется **эбонит**, который имеет

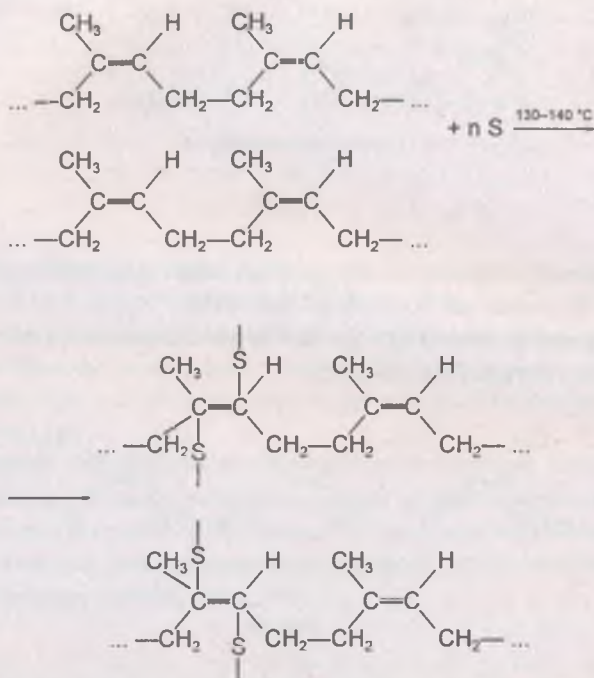


Рис. 99

сетчатую структуру, однако он полностью теряет эластичность. Из эбонита изготавливают детали электрической аппаратуры, так как он является хорошим диэлектриком.

Способ синтеза синтетического каучука впервые разработал С.В. Лебедев в 1932 г. В присутствии металлического натрия он осуществил процесс радикальной полимеризации бутадиена-1,3, продуктом реакции стал бутадиеновый каучук, который менее эластичен, чем натуральный, но обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью.

В 1950-е гг. отечественные ученые с помощью каталитической стереополимеризации получили стереорегулярный дивиниловый каучук. Стереорегулярность присоединения стала возможной с применением металлоорганических катализаторов. Они представляют собой алкилпроизводные алю-

миния с добавлением галогенидов титана и циркония. Катализаторы носят названия своих разработчиков Циглера—Натта. С использованием данных катализаторов был получен аналог натурального каучука — изопреновый каучук. Он сходен с природным каучуком по эластичности и износоустойчивости и применяется при производстве шин.

Общими недостатками углеводородных каучуков являются их низкая термическая устойчивость, набухание и разрушение в нефтепродуктах. Этих недостатков лишен хлоропреновый каучук, получаемый полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3. Хлоропреновый каучук используется для изготовления бензо- и маслостойкой резины, трубопроводов для перекачки нефтепродуктов [4, с. 37].

Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются непредельные углеводороды, которые содержат в молекуле одну тройную связь и имеют общую формулу C_nH_{2n-2} . Гомологический ряд этих углеводородов начинается с ацетилена $HC\equiv CH$.

Изомерия. Алкинам свойственны изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8), изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6) и межклассовая изомерия с алкадиенами.

Физические свойства. По своим физическим свойствам алкины напоминают алкены и алканы. Температуры их плавления и кипения увеличиваются с ростом молекулярной массы. При обычных условиях алкины C_2-C_3 — газы, C_4-C_{16} — жидкости, высшие алкины — твердые вещества. Наличие тройной связи в цепи приводит к повышению температуры кипения, плотности и растворимости их в воде по сравнению с олефинами и парафинами. Физические свойства некоторых алкинов представлены в таблице 23.

Получение. В промышленности для технических целей ацетилен получают высокотемпературным пиролизом метана:

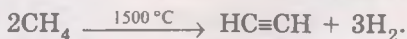


Таблица 23

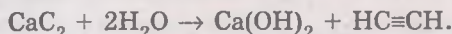
Физические свойства некоторых алкинов

Название	Формула	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Ацетилен	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-80,8	-83,6	0,565 ¹
Метилацетилен	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-102,7	-23,3	0,670 ¹
Бутин-1	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{CH}$	-122,5	+8,5	0,678 ²
Бутин-2	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-32,3	+27,0	0,691
Пентин-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	-98,0	+39,7	0,691
Пентин-2	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-101,0	+56,1	0,710
3-метилбутин-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	+28,0	0,665

¹ При температуре кипения.² При 0 °C

Алкины можно получить из дигалогенопроизводных парафинов путем отщепления галогеноводорода при действии спиртового раствора щелочи. Атомы галогена могут располагаться как у соседних атомов углерода, так и у одного углеродного атома (рис. 100).

Ацетилен получают из ацетиленида (карбида) кальция при разложении его водой:



Химические свойства. Углеродные атомы в молекуле ацетилена находятся в состоянии sp -гибридизации. Каждый атом углерода обладает двумя гибридными sp -орбиталями, оси которых расположены на одной линии под уг-

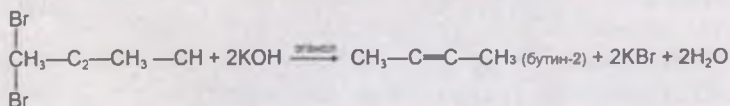
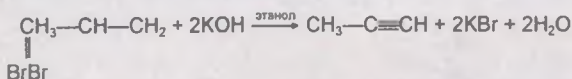


Рис. 100

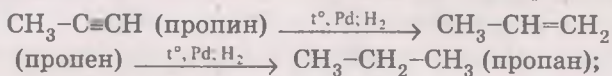
лом 180° друг к другу, а две p -орбитали остаются негибридными.

По одной из двух гибридных орбиталей каждого атома углерода взаимно перекрываются, что приводит к образованию σ -связи между атомами углерода. Каждая оставшаяся гибридная орбиталь перекрывается с s -орбиталью атома водорода, образуя σ -связь C—H.

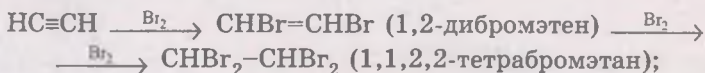
Две негибридные p -орбитали каждого атома углерода, расположенные перпендикулярно друг другу и перпендикулярно направлению σ -связей, взаимно перекрываются и образуют две π -связи. Значит, тройная связь характеризуется сочетанием одной σ - и двух π -связей. «Типичной реакцией для ацетиленов и его гомологов является присоединение по кратной связи. Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения протекают в две стадии: на первой стадии тройная связь превращается в двойную за счет разрыва одной π -связи, на второй стадии происходит присоединение по двойной связи» [4, с. 42]. «Незамещенные» алкины проявляют кислотные свойства. Эти свойства связаны с отщеплением протона от атома углерода, составляющего тройную связь ($\equiv\text{C}-\text{H}$).

Реакции присоединения:

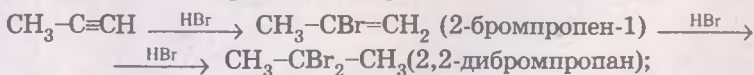
- 1) гидрирование — осуществляется при нагревании с теми же металлическими катализаторами (Ni, Pd или Pt), как и в случае алкенов, но с меньшей скоростью:



- 2) галогенирование — алкины обесцвечивают бромную воду. Реакция является качественной на тройную связь, протекает медленнее, чем алкенов:



- 3) гидрогалогенирование — образующиеся продукты определяются правилом Марковникова:



4) гидратация (реакция Кучерова) — процесс присоединения воды к алкинам проходит в присутствии солей ртути (II) в кислой среде (рис. 101).

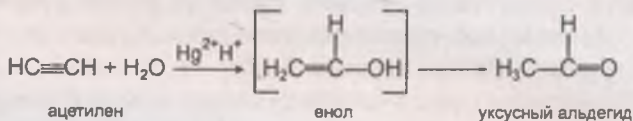


Рис. 101

На первой стадии реакции образуется неопределенный спирт, в котором гидроксильная группа $-\text{OH}$ находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Такие спирты называются *енолами*. Енолы крайне неустойчивы. В данном случае образующийся виниловый спирт в момент образования изомеризуется в более стабильное состояние — уксусный альдегид. Это происходит в результате перехода атома водорода от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается и образуется π -связь между атомами углерода и кислорода. При гидратации алкинов только ацетилен превращается в альдегид. Все остальные гомологи образуют кетоны, поскольку присоединение воды по тройной связи идет в соответствии с правилом Марковникова [4, с. 43] (рис. 102).

При гидратации ацетилена конечным продуктом является альдегид;

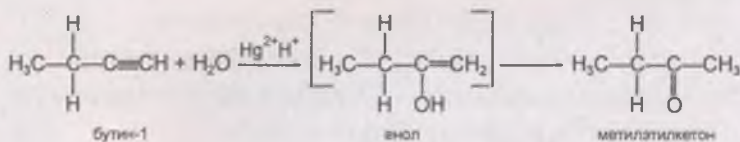


Рис. 102

5) для алкинов нехарактерна *реакция полимеризации* с образованием высокомолекулярных соединений. В процессе полимеризации происходит соединение от двух до нескольких десятков молекул:

а) винилацетилен (бутен-1-ин-3) получают димеризацией ацетилена в присутствии катализатора CuCl (рис. 103). Винилацетилен, присоединяя хлороводород, образует хлоропрен, применяемый для получения искусственного каучука (рис. 104);

б) тримеризация ацетилена происходит при пропускании его над активированным углем при 600°C . Продуктом реакции является бензол (рис. 105).

Тримеризацией других алкинов получают замещенные арены (рис. 106).

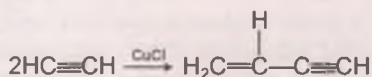


Рис. 103

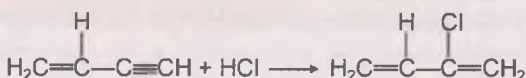


Рис. 104

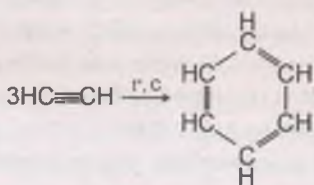


Рис. 105

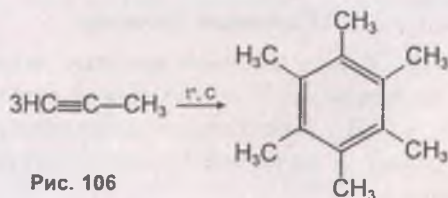
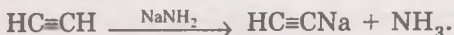
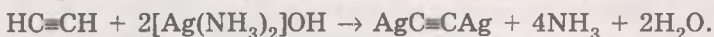


Рис. 106

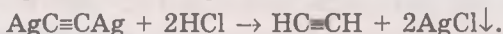
Кислотные свойства. Водородные атомы ацетилена могут замещаться металлами с образованием ацетиленидов. Например, при действии на ацетилен металлического натрия или амида натрия образуется ацетиленид натрия:



Ацетилениды серебра и меди получают взаимодействием с аммиачными растворами соответственно оксида серебра и хлорида меди:



Ацетилениды серебра и меди обладают взрывчатостью. Они легко разлагаются при действии соляной кислоты:



Данным свойством ацетиленидов пользуются при выделении ацетиленовых углеводов из смесей с другими газами.

Применение. При резке и сварке металлов используют ацетилен, так как при его горении в кислороде температура пламени достигает 3150 °С. Ацетилен применяется как исходное сырье для получения каучуков, уксусной кислоты и уксусного альдегида, органических растворителей.

Глава 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Представителями ароматических углеводов являются производные бензола. Это карбоциклические соединения, в молекулах которых есть циклическая группировка из шести атомов углерода. Она называется бензольным, или ароматическим, ядром.

Общая формула ароматических углеводов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$.

Строение бензола

В 1825 г. Майкл Фарадей впервые выделил пахучее вещество из светильного газа, которое имело молекулярную формулу C_6H_6 . В настоящее время это вещество имеет название бензол и является простейшим ароматическим углеводородом.

Через 40 лет после открытия бензола, в 1865 г. немецкий ученый Ф. Кекуле предложил первую структурную формулу бензола. Она представляла собой цикл из шести атомов углерода с чередующимися двойными и одинарными связями (рис. 107).

Эта формула широко используется и в настоящее время. Она отражает равноценность всех атомов углерода и водорода в молекуле бензола, однако не объясняет ряд его специфических свойств. Эти особенности бензола удалось обосновать только с помощью физических, химических и квантово-механических исследований. Установлено, что в молекуле бензола отсутствуют обычные двойные и одинарные углерод-углеродные связи, за счет взаимного влияния атомов в молекуле бензола все связи в его структуре равнозначны.

Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Две sp^2 -гибридные орбитали каждого атома образуют σ -связи с двумя соседними атомами углерода, третья sp^2 -орбиталь образует σ -связь с атомом водорода. У каждого атома углерода в цикле остается по одной p -орбитали, не участвующей в гибридизации. Оси этих орбиталей параллельны, и каждая из них боковым перекрыванием, перекрывается с двумя соседними, образуя единые электронные облака над и под плоскостью кольца. В результате такого перекрывания возникает единая подвижная система из шести p -электронов, за счет которой и происходит выравнивание простых и двойных связей в бензольном кольце. Связи в молекуле бензола становятся как бы усредненными между простой C—C связью, длина которой 0,154 нм, и двойной C=C связью, длина которой 0,134 нм, поэтому C—C связи в бензоле называют полуторными, или ароматическими, с длиной 0,139 нм.

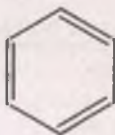


Рис. 107

Все валентные углы в молекуле бензола равны 120° , это явление характерно только для бензольного ароматического ядра. В связи с равноценностью углерод-углеродных связей в молекуле бензола его формулу изображают в виде шестиугольника с вписанной в него окружностью.

За счет сопряженной системы связи в бензоле становятся прочнее, чем обычные двойные связи, поэтому для бензола и его гомологов более характерны реакции замещения, а не присоединения. Эту способность ненасыщенных ароматических соединений вступать прежде всего в реакции замещения, а не присоединения называют **ароматичностью**. Однако не только для ароматических соединений ряда бензола характерно это свойство. Э. Хюккель в 1931 г. сформулировал правило ароматичности. Согласно этому правилу любая циклическая, плоская, ненасыщенная сопряженная система, имеющая $(4n + 2)$ p -электронов, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, является ароматической системой. Например, при $n = 1$ число делокализованных p -электронов равно 6, как в бензоле, при $n = 2$ должно быть 10 делокализованных p -электронов, а при $n = 3$ должно быть 14 p -электронов.

Примером ароматических систем с 10 и 14 π -электронами являются многоядерные ароматические соединения (рис. 108).

Изомерия. Теория строения допускает существование единственного соединения с формулой бензола (C_6H_6), а также только единственного ближайшего гомолога — толуола (C_7H_8). Последующие гомологи бензола могут существовать в виде нескольких изомеров. Изомерия гомологического ряда аренов обусловлена изомерией углеродно-

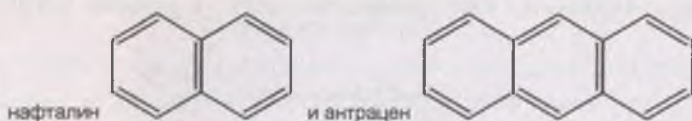


Рис. 108

го скелета входящих в состав молекулы радикалов, а также их взаимным расположением в бензольном кольце.

Положение двух заместителей указывают с помощью различных приставок:

- 1) *орто*- (*о*-) — если они находятся у соседних углеродных атомов (положение 1, 2-);
- 2) *мета*- (*м*-) — для разделенных одним атомом углерода (1, 3-);
- 3) *пара*- (*п*-) — для находящихся напротив друг друга (1, 4-).

Например, для диметилбензола (ксилола) (рис. 109).

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи — бесцветные жидкости с характерным запахом, высшие гомологи — твердые вещества. Их плотность больше, чем у алканов и алкенов, но меньше 1. Температуры кипения выше температур кипения алканов и алкенов с тем же числом углеродных атомов; причем *о*-изомеры кипят при

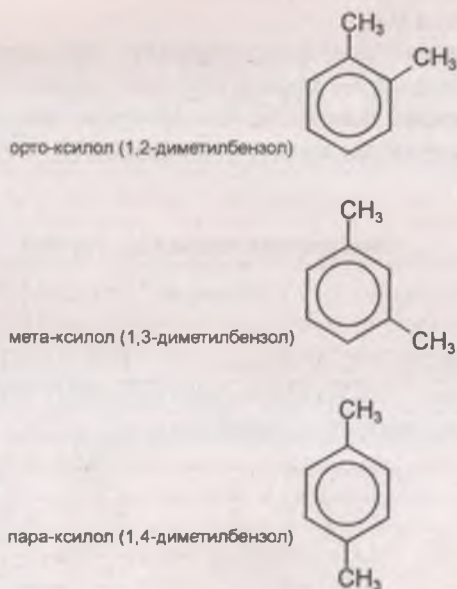


Рис. 109

более высокой температуре, чем *n*-изомеры. Арены мало растворимы в воде, жидкие сами являются хорошими растворителями органических соединений. Легко воспламеняются и горят ярким сильно коптящим пламенем. Пары жидкости токсичны, при работе с ними требуется осторожность [2, с. 106].

Физические свойства некоторых представителей гомологичного ряда аренов представлены в таблице 24.

Получение. Известно несколько способов получения ароматических углеводородов:

- 1) сухая перегонка каменного угля ($t = 900\text{--}1000^\circ\text{C}$) с выделением из каменноугольной смолы бензола, толуола, ксилолов;
- 2) каталитическая дегидроциклизация алканов — процесс отщепления водорода с одновременной циклизацией. Данный способ называется методом Казанского и Платэ. Реакция проходит при повышенной температуре с использованием катализатора, например оксида хрома (рис. 110);
- 3) каталитическое дегидрирование циклогексана и его производных — данная реакция называется реакцией Зелинского. В качестве катализатора используются палладиевая чернь или платина при 300°C (рис. 111);

Таблица 24

Физические свойства аренов

Название	Формула	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Бензол	C_6H_6	+5,5	+80,1	0,8790
Толуол (метилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-95,0	+110,6	0,8669
Этилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	-95,0	+136,2	0,8670
Ксилол (диметилбензол):	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$			
орто-		-25,18	+144,41	0,8802
мета-		-47,87	+139,10	0,8642
пара-		+13,26	+138,35	0,8611
Пропилбензол	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-99,0	+159,20	0,8610
Кумол (изопропилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-96,0	+152,39	0,8618
Стирол (винилбензол)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	-30,6	+145,2	0,9060

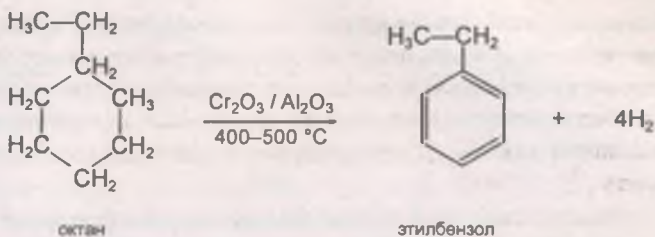


Рис. 110

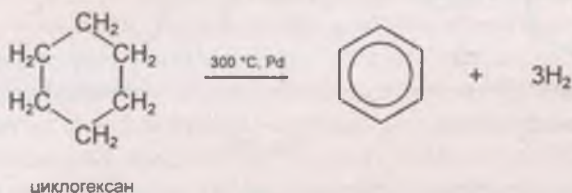


Рис. 111

- 4) циклотримеризация ацетилена и его гомологов над активированным углем при 600 °С (Н.Д. Зелинский) (рис. 112);
- 5) декарбоксилирование натриевых солей ароматических кислот при сплавлении со щелочами или натронной известью (рис. 113).
- 6) алкилирование бензола и его гомологов (реакция Фриделя—Крафтса) — замещение водорода в бензольном кольце на алкил действием галогеналканов в присутствии катализаторов — кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , BF_3). При алкилировании аренов спиртами и алкенами в качестве катализаторов используют H_2SO_4 , H_3PO_4 (рис. 114).

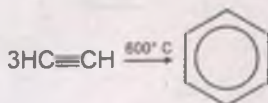


Рис. 112

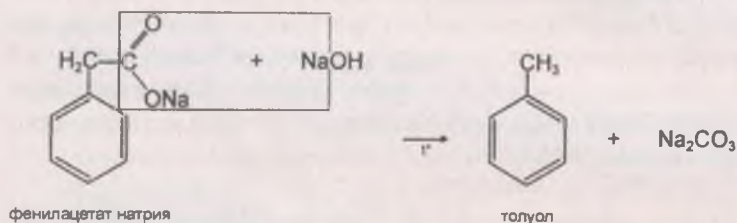
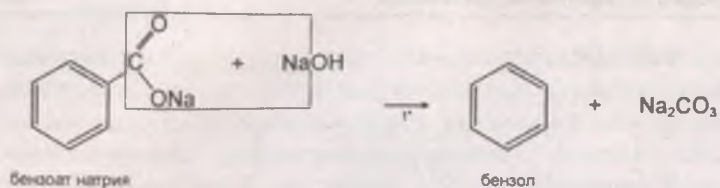


Рис. 113

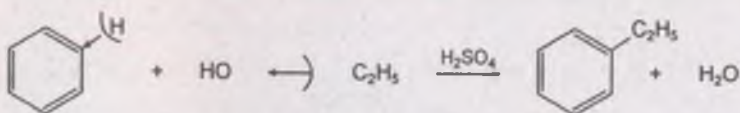
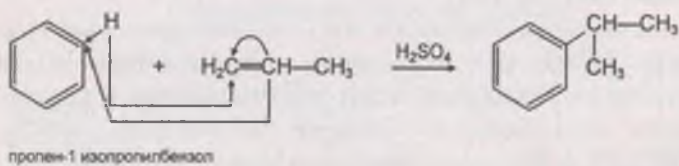
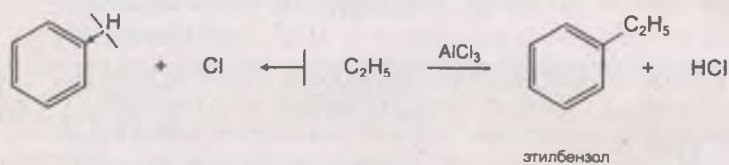


Рис. 114

Химические свойства аренов кардинально отличаются от таковых как предельных углеводородов, так и ненасыщенных соединений. Они с трудом восстанавливаются и окисляются. Для соединений гомологического ряда бензола характерны реакции замещения, в которых бензольное ядро остается неизменным.

Электрофильное замещение в бензоле. Несмотря на то, что бензол является ненасыщенным соединением, для него нехарактерны реакции присоединения. Типичными реакциями бензольного кольца являются реакции замещения атомов водорода (реакции электрофильного замещения).

Характерные реакции этого типа:

- 1) галогенирование — при взаимодействии бензола с галогеном (хлором) атом водорода ядра замещается галогеном (рис. 115).

Реакции галогенирования проходят в присутствии катализатора (хлоридов алюминия или железа);

- 2) нитрование — при действии на бензол нитрующей смеси атом водорода замещается нитрогруппой. Нитрующая смесь — это смесь концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1 : 2 соответственно (рис. 116).

Серная кислота в этой реакции играет роль катализатора и водоотнимающего средства;

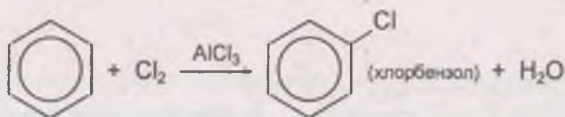


Рис. 115

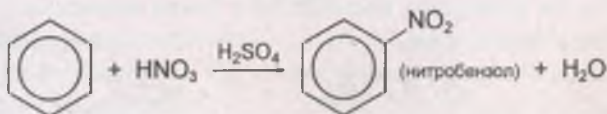


Рис. 116

3) сульфирование — реакция осуществляется с помощью концентрированной серной кислоты или олеума. Олеум — это раствор серного ангидрида в безводной серной кислоте. В процессе реакции атом водорода замещается сульфогруппой, при этом образуется моносulfокислота (рис. 117);

4) алкилирование (реакция Фриделя—Крафтса) — под действием алкилгалогенидов на бензол в присутствии катализатора (хлористого алюминия) происходит замещение алкилом атома водорода бензольного ядра (рис. 118).

Надлежит заметить, что реакция алкилирования представляет собой общий способ получения гомологов бензола — алкилбензолов.

Механизм реакции электрофильного замещения. Реакция протекает в присутствии катализатора — кислот Льюиса (AlCl_3), которые увеличивают электрофильность реагента. С этого процесса как раз и начинается механизм реакции: молекула галогена под действием катализатора расщепляется и образуется хлорид-ион (рис. 119).

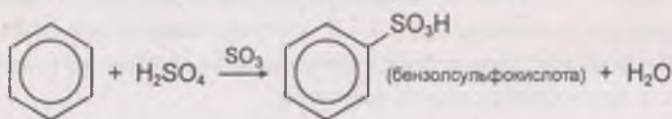


Рис. 117

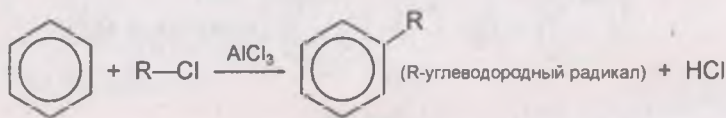


Рис. 118

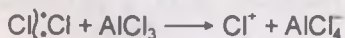


Рис. 119

Образующаяся электрофильная частица атакует бензольное ядро. Это приводит к быстрому образованию нестойкого π -комплекса. В нем электрофильная частица притягивается к электронному облаку бензольного кольца (рис. 120).

π -комплекс — это простое электростатическое взаимодействие электрофила и π -электронного облака ароматического ядра.

Затем π -комплекс переходит в σ -комплекс, образование которого является наиболее важной стадией реакции. Электрофильная частица «захватывает» два электрона σ -электронного секстета и образует σ -связь с одним из атомов углерода бензольного кольца (рис. 121).

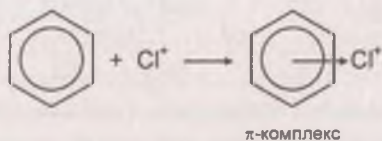


Рис. 120

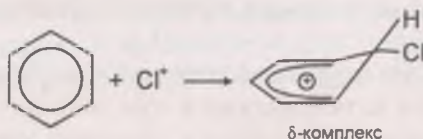


Рис. 121

σ -комплекс — это катион, который лишен ароматической структуры, с четырьмя π -электронами, делокализованными (распределенными) в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой атом углерода изменяет гибридное состояние своей электронной оболочки от sp^2 - до sp^3 -, выходит из плоскости кольца и приобретает тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя — атомы водорода и хлора — располагаются в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца.

На последней стадии реакции происходит отщепление протона от σ -комплекса, и ароматическая система восстанавливается, так как недостающая до ароматического секстета пара электронов возвращается в бензольное ядро (рис. 122).

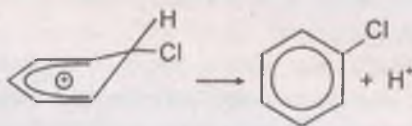
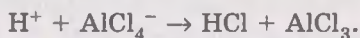


Рис. 122

Отщепляющийся протон связывается с анионом четыреххлористого алюминия с образованием хлористого водорода и регенерацией хлорида алюминия:



Благодаря такой регенерации хлорида алюминия для начала реакции необходимо небольшое (каталитическое) его количество.

Несмотря на склонность бензола к реакциям замещения, он в жестких условиях вступает и в реакции присоединения:

- 1) гидрирование (присоединение водорода) происходит в присутствии катализаторов и при повышенной температуре. Бензол гидрируется с образованием циклогексана. Производные бензола дают производные циклогексана (рис. 123);
- 2) на солнечном свете под воздействием ультрафиолетового излучения бензол присоединяет хлор и бром с образованием гексагалогенидов, которые при нагревании теряют три молекулы галогеноводорода и приводят к тригалогенбензолам (рис. 124);

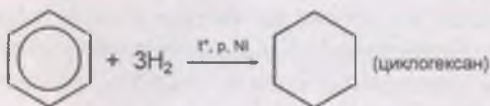


Рис. 123

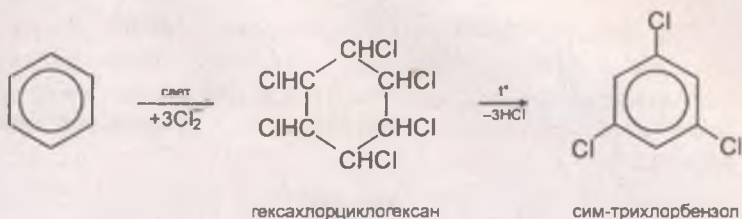


Рис. 124

3) окисление — бензольное ядро устойчивее к окислению, чем алканы. Даже перманганат калия, азотная кислота, пероксид водорода при соблюдении обычных условий на бензол не действуют. При действии окислителей на гомологи бензола ближайший к ядру атом углерода боковой цепи окисляется до карбоксильной группы и дает ароматическую кислоту (рис. 125).

Во всех случаях независимо от длины боковой цепи образуется бензойная кислота.

При наличии в бензольном кольце нескольких заместителей можно окислить последовательно все имеющиеся цепи. Эта реакция применяется для установления строения ароматических углеводородов (рис. 126).

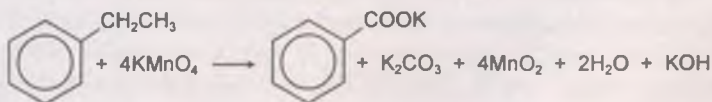
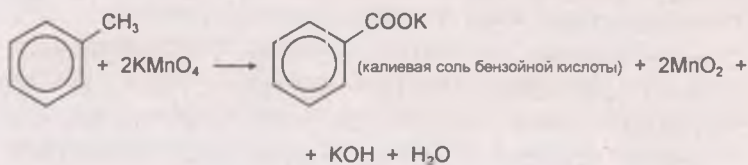


Рис. 125

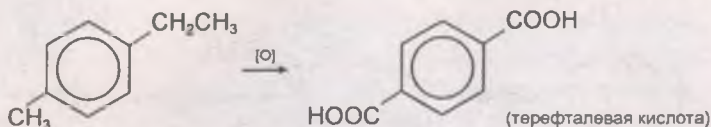


Рис. 126

Правила ориентации в бензольном ядре. Электронная плотность в бензольном кольце распределена равномерно и равна единице. При введении в цикл какого-либо заместителя равномерное распределение электронной плотности нарушается, и на атомах углерода появляется чередующая полярность. В зависимости от природы заместителя в цикле он направляет вновь входящий заместитель в орто-, пара- или мета-положение относительно себя. По ориентирующей способности все заместители делят на две группы: заместители I рода, или *о*- и *п*-ориентанты, и заместители II рода, или *м*-ориентанты [2, с. 112].

Заместители I рода (орто-пара-ориентанты) — это атомы или группы атомов электронодонорные (отдают электроны). К ним относятся углеводородные радикалы, группы $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ и галогены. Перечисленные заместители (исключая галогены) увеличивают активность бензольного ядра. Заместители I рода ориентируют новый заместитель преимущественно в орто- и пароположение (рис. 127).

Рассматривая последнюю реакцию, необходимо заметить, что при отсутствии катализаторов в тех же условиях, что и у алканов (на свету или при нагревании), галоген можно ввести в боковую цепь. Механизм реакции замещения в этом случае радикальный (рис. 128).

Заместители II рода (мета-ориентанты) способны оттягивать, принимать электроны от бензольного ядра электроноакцепторные группировки. К ним относятся: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{SO}_3\text{H}$. Они уменьшают активность бензольного ядра, направляют новый заместитель в мета-положение (рис. 129).

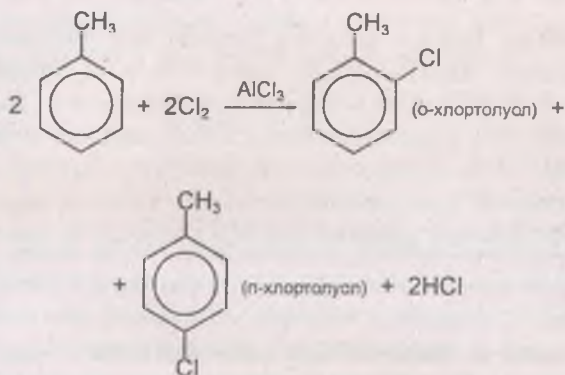
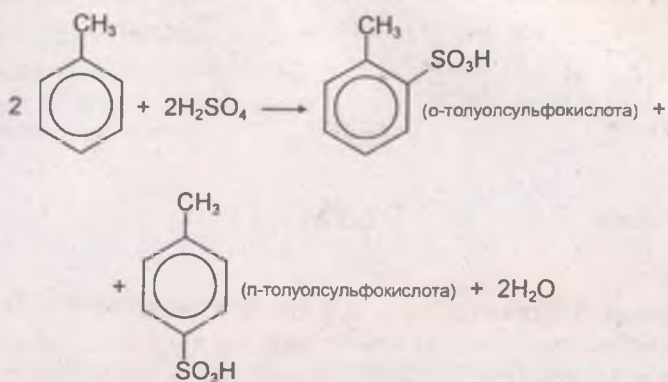


Рис. 127

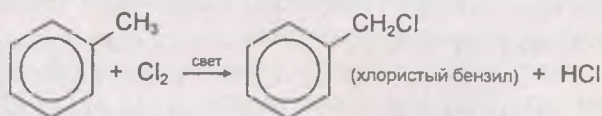


Рис. 128

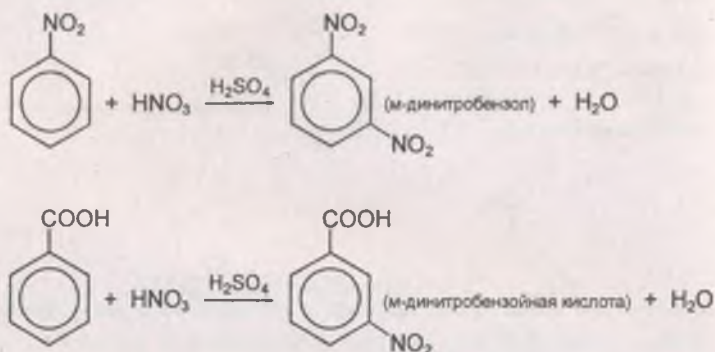


Рис. 129

Применение. Бензол является сырьем для получения фенола, анилина, ядохимикатов, лекарственных веществ. Также бензол используют в качестве растворителя. Толуол применяют при получении взрывчатых веществ и бензойной кислоты; из этилбензола синтезируют стирол, который используют при производстве пластмасс и каучуков. Изопропилбензол является сырьем для синтеза фенола и ацетона.

Глава 6. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Спирты

Спиртами называются соединения, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп ($-\text{OH}$), связанных с углеводородным радикалом.

Вещества, у которых гидроксил находится у бензольного кольца, называются **фенолами**.

В зависимости от числа гидроксильных групп спирты делят на одно-, двух- и трехатомные.

В зависимости от того, при каком углеродном атоме находится гидроксильная группа, различают спирты:

- 1) первичные $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$;

2) вторичные (рис. 130);

3) третичные (рис. 131).

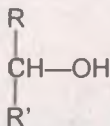


Рис. 130

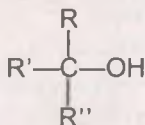


Рис. 131

Физические свойства. В гомологическом ряду предельных одноатомных спиртов газообразных веществ нет. Причиной этого является то, что молекулы спиртов связаны друг с другом водородными связями, или, как еще говорят, в значительной степени ассоциированы (рис. 132).

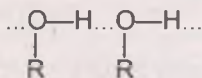


Рис. 132

Этим также объясняются более высокие температуры кипения и плавления по сравнению с соответствующими алканами (табл. 25). Низшие спирты (до C₁₂) являются жидкостями, высшие спирты — это твердые вещества. Жидкие спирты бесцветны, хорошо растворимы в воде и обладают характерным запахом. Высшие гомологи спиртов плохо растворимы или вовсе не растворимы в воде. Небольшие количества метанола вызывают слепоту и смерть.

Одноатомные спирты

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов C_nH_{2n+1}OH.

Название спиртов включает в себя наименование соответствующего углеводорода + суффикс -ол (положение гидроксильной группы указывают цифрой). Можно к названию углеводородного радикала добавить слово «спирт».

Таблица 25

**Физические свойства
спиртов и фенолов**

Название	Формула	d_4^{20}	t пл., °C	t кип., °C
<i>Спирты</i>				
Метиловый	CH_3OH	0,792	-97	+64
Этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,79	-114	+78
Пропиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,804	-120	+92
Изопропиловый	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	0,786	-88	+82
Бутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0,81	-90	+118
Вторбутиловый	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	0,808	-115	+99
Третбутиловый	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	0,79	+25	+83
Циклогексанол	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,962	-24	+161
Бензиловый	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,046	-15	+205
Этиленгликоль	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,113	-15,5	+198
Глицерин	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$	1,261	-18,2	+290
<i>Фенолы</i>				
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1,05(43°)	+43	+180
Пирокатехин	$\text{o}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	+105	+245
Резорцин	$\text{m}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	+110	+281
Гидрохинон	$\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	—	+170	+285

Очень часто встречаются бытовые названия:

CH_3-OH — метанол, метиловый спирт;

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ — этанол, этиловый спирт;

$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ — пропанол-2, изопропиловый спирт.

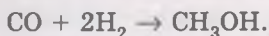
|

ОН

Изомерия. Существуют:

- 1) изомерия углеродного радикала (начиная с $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$);
- 2) изомерия положения гидроксильной группы (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$);
- 3) межклассовая изомерия с простыми эфирами ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$).

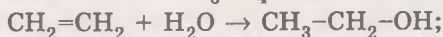
Получение. В промышленности метанол синтезируют из синтез-газа на катализаторе (ZnO , Cu) при $t = +250^\circ\text{C}$ и давлении 5–10 Мпа:



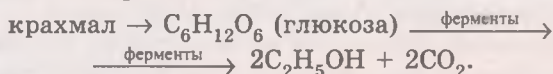
Раньше метанол получали сухой перегонкой древесины без доступа воздуха.

Этанол получают:

- 1) гидратацией этилена (H_3PO_4 ; 280°C ; 8 МПа):



- 2) брожением крахмала (или целлюлозы):



Источниками крахмала служат зерно, картофель.

Лабораторные методы:

- 1) гидратация алкенов (согласно правилу Марковникова) (рис. 133);

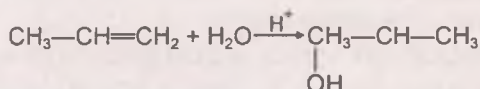
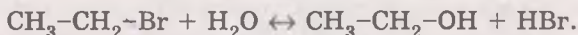


Рис. 133

- 2) гидролиз галогенопроизводных углеводов:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, необходимо добавить щелочь, связывающую образующийся HBr ;

- 3) восстановление карбонильных соединений (альдегиды образуют первичные спирты, а кетоны — вторичные) (рис. 134).

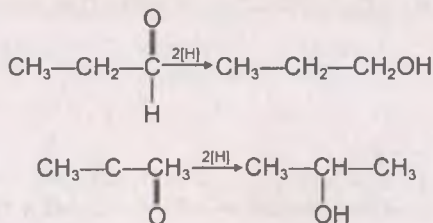


Рис. 134

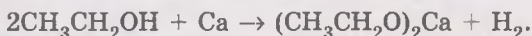
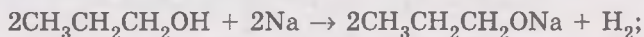
Химические свойства. Свойства спиртов RON определяются наличием полярных связей $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ и $\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$ и неподеленных электронных пар на атоме кислорода.

При реакции спиртов возможно разрушение одной из двух связей: $\text{C}-\text{OH}$ (с отщеплением гидроксильной группы) или $\text{O}-\text{H}$ (с отщеплением водорода). Это могут быть реакции замещения. В них происходят замена OH или H или отщепление (образуется двойная связь). На реакционную способность спиртов немалое влияние оказывает строение радикалов, связанных с гидроксильной группой.

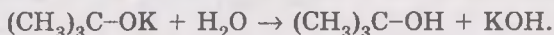
Спирты не вступают в реакции со щелочами.

Реакции с разрывом связи $\text{RO}-\text{H}$:

- 1) спирты реагируют со щелочными и щелочноземельными металлами. При этом образуются солеобразные соединения — алкоголяты:



В присутствии воды алкоголяты гидролизуются:



Это значит, что спирты более слабые кислоты, чем вода;

- 2) спирты взаимодействуют с органическими кислотами (реакция этерификации), что приводит к образованию сложных эфиров (рис. 135).

В общем виде — см. рисунок 136.

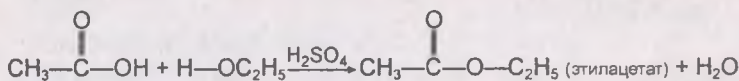


Рис. 135

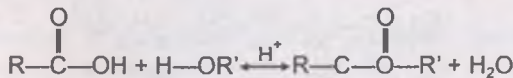


Рис. 136

Реакции с разрывом связи R-OH:

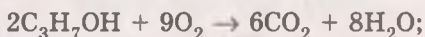
1) с галогеноводородами:



2) с концентрированной серной кислотой (рис. 137).

Реакции окисления:

1) спирты горят:



2) при действии окислителей:

а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты) (рис. 138).

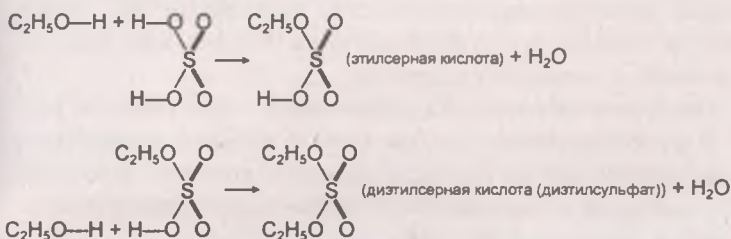


Рис. 137

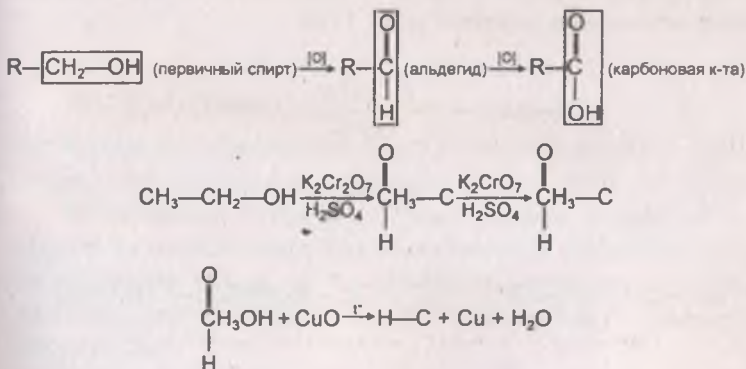


Рис. 138

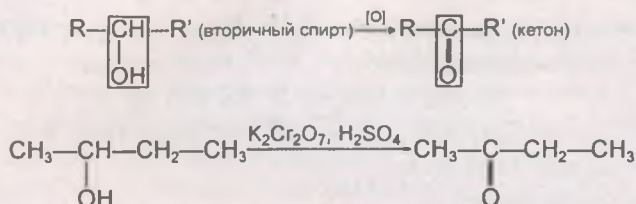


Рис. 139

- б) вторичные спирты окисляются до кетонов (рис. 139);
 в) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

Дегидратация — это процесс отщепления воды под действием водоотнимающих средств, происходит при повышенной температуре. Дегидратация бывает внутримолекулярной и межмолекулярной.

Внутримолекулярная дегидратация — см. рисунок 140.

В случае вторичных и третичных спиртов отщепление воды происходит по правилу Зайцева, согласно которому атом водорода отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода (рис. 141).

Межмолекулярная дегидратация спиртов происходит при более низких температурах (до 140 °C). В этом случае одна молекула воды отщепляется от двух молекул спирта, и образуются простые эфиры. Они являются межклассовыми изомерами спиртов (рис. 142).

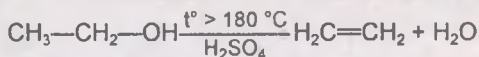


Рис. 140

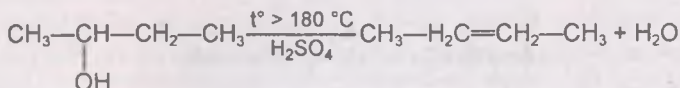


Рис. 141

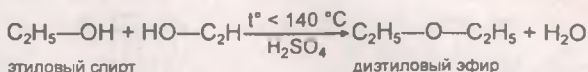


Рис. 142

Многоатомные спирты

Физические свойства. Этиленгликоль и глицерин — бесцветные вязкие жидкости, хорошо растворяются в воде, имеют высокие температуры кипения.

Получение. Этиленгликоль (этандиол-1,2) синтезируют из этилена различными способами:

1) рисунок 143;

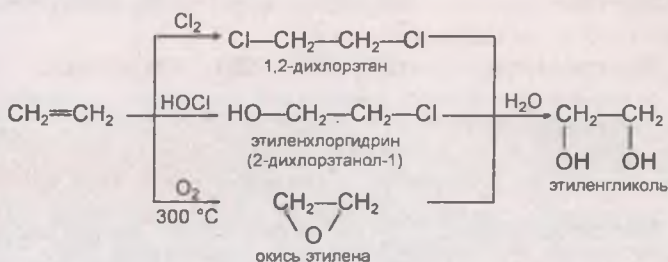
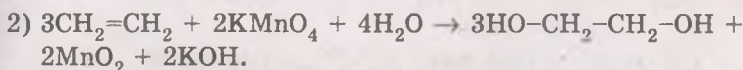


Рис. 143



Глицерин (пропантриол-1,2,3) получают гидролизом жиров или из пропилена по схемам (рис. 144).

Химические свойства. Единственным отличием химических свойств многоатомных спиртов от одноатомных заключается в том, что в реакцию могут вступать как одна гидроксильная группа, так и несколько гидроксильных групп.

Многоатомные спирты, как и одноатомные, проявляют свойства кислот при взаимодействии с активными

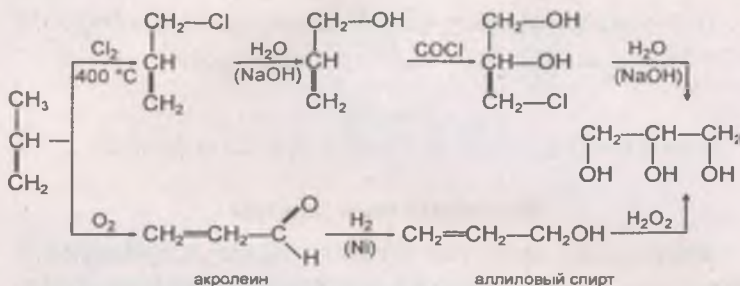
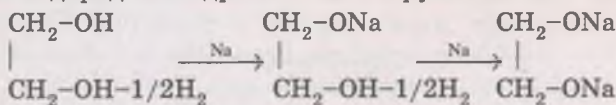


Рис. 144

металлами. Происходит последовательное замещение атомов водорода в гидроксильных группах:



Увеличение количества гидроксильных групп в молекуле приводит к усилению кислотных свойств многоатомных спиртов по сравнению с одноатомными. Они способны растворять свежеосажденный гидроксид меди (II) с образованием внутрикомплексных соединений (рис. 145).

Одноатомные спирты с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не реагируют.

Глицерин легко нитруется, давая тринитроглицерин — сильное взрывчатое вещество (основа динамита):

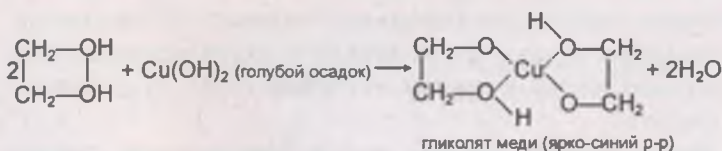
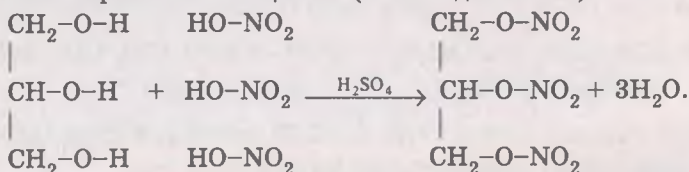
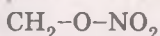
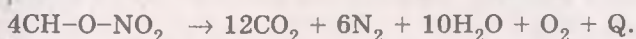
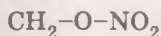


Рис. 145

При его взрыве выделяется большое количество газов и тепла:



Применение. Этиленгликоль используют в качестве антифриза и для синтеза высокомолекулярных соединений (например, лавсана).

Глицерин применяют в парфюмерии и медицине (для изготовления мазей, смягчающих кожу); в кожевенном производстве и текстильной промышленности; для производства нитроглицерина.

Фенолы

Фенолы содержат гидроксил, связанный с атомом углерода ароматического кольца. По числу гидроксильных групп, присоединенных к кольцу, фенолы подразделяют на одно-, двух- и многоатомные.

Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце:

- 1) орто-крезол, рис. 146;
- 2) мета-крезол, рис. 147;
- 3) пара-крезол, рис. 148.

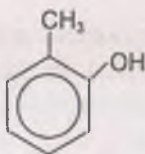


Рис. 146

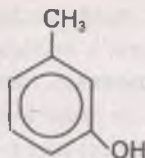


Рис. 147

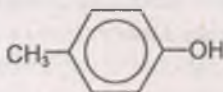


Рис. 148

Получение. Фенол в промышленности получают несколькими способами:

- 1) окислением изопропилбензола (кумола) в гидроперекись с последующим разложением ее серной кислотой (рис. 149);
- 2) из бензола по способу Рашига (рис. 150).

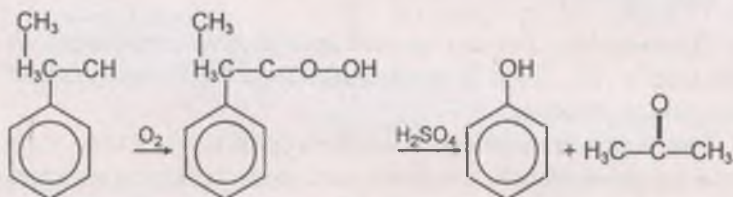


Рис. 149

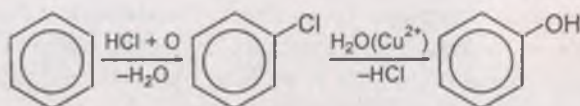


Рис. 150

Химические свойства. Свойства фенола отличаются от свойств предельных одноатомных спиртов из-за влияния бензольного кольца.

Кислотные свойства. В отличие от спиртов, водный раствор фенола вызывает окраску индикатора, фенол реагирует не только с активными металлами, но и со щелочами с образованием солей [4, с. 73].

Фенолы отличаются от спиртов тем, что образуют феноляты не только при взаимодействии с активными металлами, но и с водными растворами щелочей (рис. 151).

Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит качественной реакцией, идентифицирующей фенолы (рис. 152).

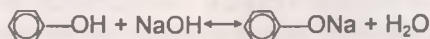
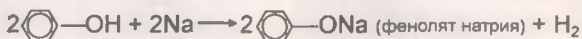


Рис. 151

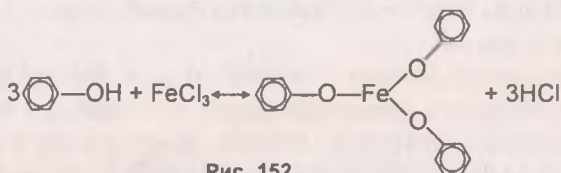


Рис. 152

Фенолы — очень слабые кислоты, поэтому феноляты легко гидролизуются и разрушаются не только сильными, но и очень слабыми кислотами (рис. 153).

Фенолы образуют простые эфиры (синтез Вильямсона) (рис. 154) и сложные (рис. 155).

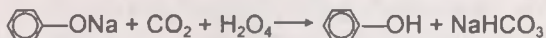
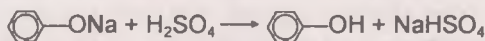


Рис. 153

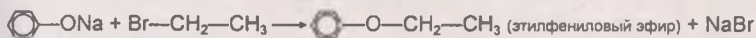


Рис. 154

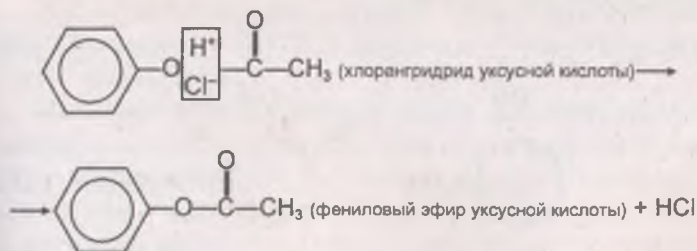


Рис. 155

Реакции электрофильного замещения. Так, при взаимодействии фенола с такими веществами, как галогены или азотная кислота, замещение протекает сразу в три положения относительно ОН-группы.

Бромирование осуществляется в водном растворе бромной водой, при этом образуется белый осадок 2,4,6-tribромфенола.

Электронодонорный эффект гидроксильной группы облегчает процесс электрофильного замещения в фенолах по сравнению с бензолом. Будучи ориентантом I рода, ОН-группа увеличивает электронную плотность в орто- и пара-положениях бензольного кольца. Процесс электрофильного замещения при взаимодействии фенола с галогенами или азотной кислотой протекает сразу в три положения относительно ОН-группы.

Бромирование фенола протекает с образованием 2,4,6-tribромфенола (белый осадок) (рис. 156).

При действии концентрированной азотной кислоты происходит нитрование фенола, с образованием 2,4,6-тринитрофенола, называемого пикриновой кислотой.

Гидрирование идет в соответствии с уравнением (рис. 157).

Применение. Фенол является одним из сырьевых компонентов для получения фенолформальдегидных смол, синтетических волокон, красителей, в фармацевтической промышленности и как антисептик (карболовая кислота).

Пикриновая кислота применяется при производстве взрывчатых веществ. Креозолы используют в качестве дезинфицирующих средств.

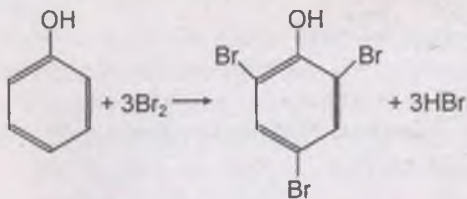


Рис. 156

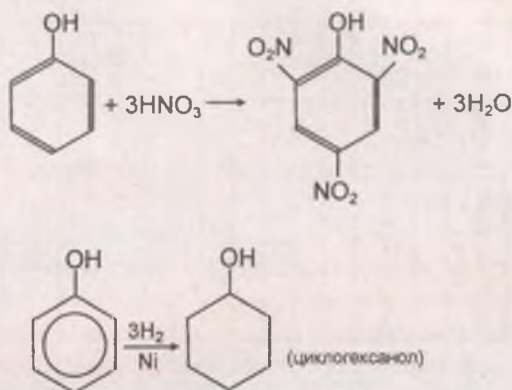


Рис. 157

Карбоновые кислоты

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, в молекуле которых содержится одна или несколько карбоксильных групп —COOH.

Общая формула карбоновых кислот (рис. 158). В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, кислоты подразделяются на предельные, непредельные и ароматические.

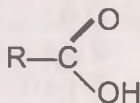


Рис. 158

Число карбоксильных групп определяет основность кислот.

Общая формула предельных одноосновных кислот: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (или $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$).

В номенклатуре распространены тривиальные названия. По правилам IUPAC к названию углеводорода добавляют *-овая кислота*.

Изомерия и физические свойства. Для алифатических кислот характерна изомеризация углеводородного радикала, для ароматических — изомерия положения заместителя при бензольном кольце (табл. 26).

Отмечается межклассовая изомерия со сложными эфирами (например, CH_3COOH и HCOOCH_3).

Таблица 26

**Основные карбоновые кислоты
(номенклатура, физические свойства)**

Название			Формула кислоты	t пл., °C	t кип., °C	ρ , г/см ³	Растворимость (г/100 мл H ₂ O; 25 °C)	Ka (при 25 °C)
кислоты		ее соли (эфиры)						
Муравьиная	Метановая	формиат	HCOOH	+8,3	+100,5	1,22	—	$1,77 \times 10^{-4}$
Уксусная	Этановая	ацетат	CH ₃ COOH	+16,8	+118	1,05	—	$1,7 \times 10^{-5}$
Пропионовая	Пропановая	пропионат	CH ₃ CH ₂ COOH	-21	+141	0,99	—	$1,64 \times 10^{-5}$
Масляная	Бутановая	бутират	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-6	+164	0,96	—	$1,54 \times 10^{-5}$
Валериановая	Пентановая	валерат	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34	+187	0,94	4,97	$1,52 \times 10^{-5}$
Капроновая	Гексановая	гексанат	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-3	+205	0,93	1,08	$1,43 \times 10^{-5}$
Каприловая	Октановая	октаноат	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	+17	+239	0,91	0,07	$1,28 \times 10^{-5}$
Каприновая	Декановая	деканоат	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	+32	+269	0,89	0,015	$1,43 \times 10^{-5}$
Акриловая	Пропеновая	акрилат	CH ₂ =CH-COOH	+13	—	1,05	—	—
Бензойная	Бензойная	бензоат	C ₆ H ₅ COOH	+122	+250	1,27	0,34	$1,43 \times 10^{-5}$
Щавелевая	Этандиовая	оксалат	COOH COOH	+189,5 (с расп.)		1,65		$K_1 = 5,9 \times 10^{-2}$ $K_2 = 6,4 \times 10^{-5}$
Пальмитиновая	Гексадекановая	пальмитат	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	+63	+219	—	0,0007	$3,46 \times 10^{-7}$
Стеариновая	Октадекановая	стеарат	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	+70	+383	—	0,0003	—

Получение. Один из способов — окисление первичных спиртов и альдегидов (кислородом на катализаторе; KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (рис. 159).

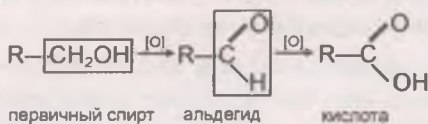
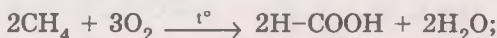


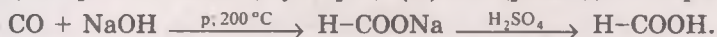
Рис. 159

Промышленный синтез **муравьиной кислоты**:

- 1) каталитическое окисление метана:

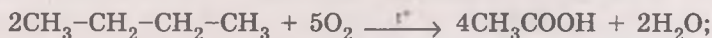


- 2) нагревание оксида углерода (II) с гидроксидом натрия:

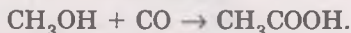


Промышленный синтез **уксусной кислоты**:

- 1) каталитическое окисление бутана:



- 2) нагревание смеси оксида углерода (II) и метанола на катализаторе под давлением:



Ароматические кислоты синтезируют окислением гомологов бензола (рис. 160).

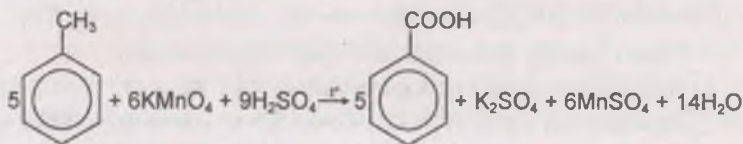


Рис. 160

Также проводят гидролиз функциональных производных (сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов, амидов).

Химические свойства. Из-за смещения электронной плотности от гидроксильной группы О-Н к сильно поляризованной карбонильной группе С=О молекулы карбоновых кислот способны к электролитической диссоциации:



Сила карбоновых кислот в водном растворе невелика.

Карбоновые кислоты обладают свойствами, характерными для минеральных кислот. Они реагируют с активными металлами, основными оксидами, основаниями, солями слабых кислот:

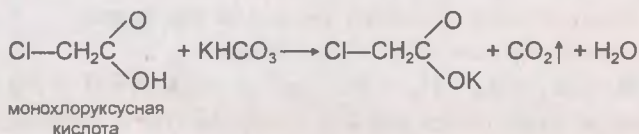
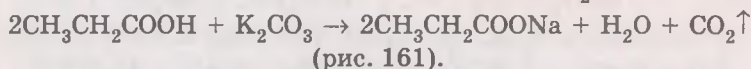
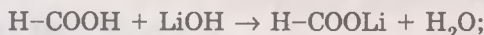
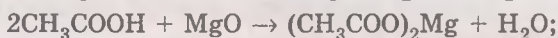
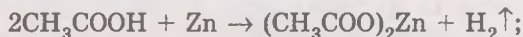
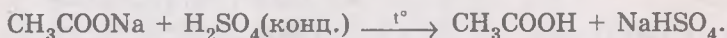


Рис. 161

Карбоновые кислоты слабее многих сильных минеральных кислот (HCl , H_2SO_4 и т. д.), поэтому легко вытесняются ими из солей:



Образование функциональных производных:

- 1) при взаимодействии со спиртами (в присутствии концентрированной H_2SO_4) образуются *сложные эфиры*. Образование сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спирта в присутствии минеральных кислот называется реакцией *этерификации*. Название происходит от лат. *ester* — «эфир». Данную реакцию можно рассмотреть на примере образования метилового эфира уксусной кислоты из уксусной кислоты и метилового спирта (рис. 162).

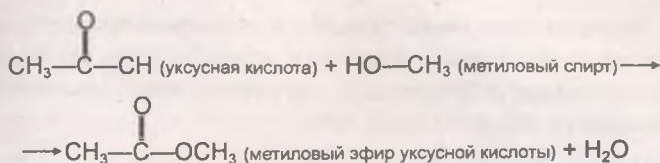


Рис. 162

Общая формула сложных эфиров (рис. 163), где R и R' — углеводородные радикалы: в сложных эфирах муравьиной кислоты (формиатах) — R = H.

Обратной реакцией является гидролиз (омыление) сложного эфира (рис. 164).

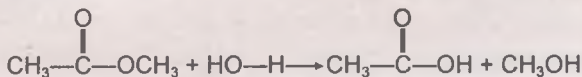
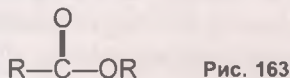


Рис. 164

Как видно, процесс этерификации обратимый (рис. 165) поэтому при наступлении химического равновесия в реакционной смеси равнозначно находятся как исходные, так и продукты реакции. Для того чтобы сдвинуть равновесие в сторону прямой реакции (образования эфира), необходимо взять в избытке исходные реагенты — кислоту или спирт или удалять из сферы взаимодействия один из продуктов реакции.

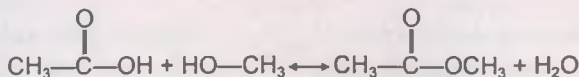


Рис. 165

Методом «меченых атомов» с помощью тяжелого изотопа кислорода было доказано, что вода в ходе реакции этерификации образуется за счет атома водорода спирта и гидроксила кислоты (рис. 166).

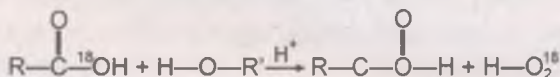


Рис. 166

С учетом этого факта предложен следующий механизм реакции этерификации. Кислород в карбонильной группе кислоты захватывает протон, при этом образуется оксониевый катион (I). Он находится в равновесии с карбкатионом (II). Молекула спирта атакует карбкатион (II), присоединяется к нему за счет неподеленной пары электронов кислородного атома и образует оксониевый катион (III). Он находится в равновесии с оксониевым катионом (IV). От катиона (IV) отщепляется молекула воды. Происходит образование карбкатиона (V), который находится в равновесии с оксониевым катионом (VI).

Оксониевый катион (VI) выбрасывает протон. Он является катализатором реакции. Это приводит к молекуле конечного продукта — сложному эфиру;

- 2) при воздействии водоотнимающих реагентов в результате межмолекулярной дегидратации образуются **ангидриды** (рис. 167);
- 3) при обработке карбоновых кислот пятихлористым фосфором получают **хлорангидриды** (рис. 168).

Гидролиз всех функциональных производных карбоновых кислот (ангидридов, хлорангидридов, сложных эфи-

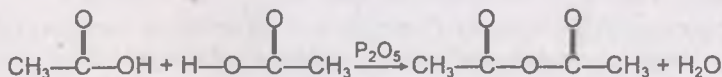


Рис. 167

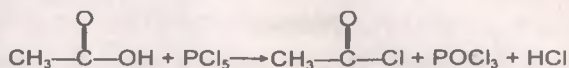


Рис. 168

ров и др.) приводит в кислой среде к исходным карбоновым кислотам, а в щелочной среде — к их солям.

При действии галогенов (в присутствии красного фосфора) образуются α-галогензамещенные кислоты (рис. 169).

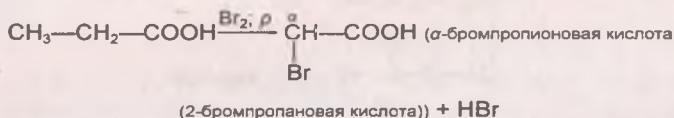


Рис. 169

α-галогензамещенные кислоты — более сильные, чем карбоновые, за счет I-эффекта атома галогена.

Применение. Муравьиная кислота используется в медицине, пчеловодстве, органическом синтезе, при получении растворителей и консервантов; в качестве сильного восстановителя.

Уксусная кислота применяется в пищевой и химической промышленности (при производстве ацетилцеллюлозы, из которой получают ацетатное волокно, органического стекла, киноплёнки; для синтеза красителей, медикаментов и сложных эфиров).

Масляная кислота нужна для получения ароматизирующих добавок, пластификаторов и флотореагентов.

Щавелевая кислота используется в металлургической промышленности (удаление окалина), стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) и пальмитиновая ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) — в качестве поверхностно-активных веществ, смазочных материалов в металлообработке.

Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ — флотореагент и собиратель при обогащении руд цветных металлов.

Жиры

Главной составной частью растительных и животных жиров являются сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот (предельных — пальмитиновой, стеариновой; непредельных — олеиновой, линолевой и линоленовой) (рис. 170).

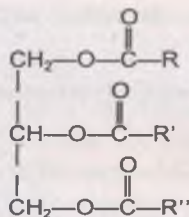


Рис. 170

Физические свойства. Жиры, образованные предельными кислотами, являются твердыми веществами, а непредельными — жидкими. Все жиры плохо растворяются в воде.

Первый синтез жира был осуществлен в 1854 г. Бертлом при нагревании глицерина и стеариновой кислоты (рис. 171).

Химические свойства. Для жиров характерен гидролиз (процесс омыления) в кислой или в щелочной среде или под действием ферментов (рис. 172).

В щелочной среде образуются мыла — соли высших жирных кислот (натриевые — твердые, калиевые — жидкие).

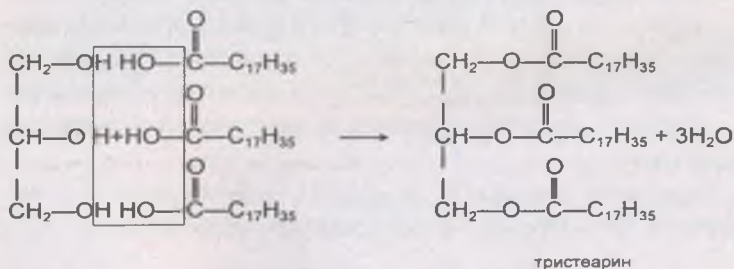


Рис. 171

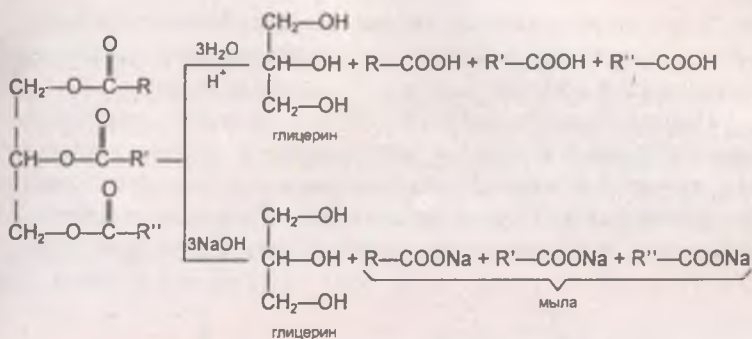


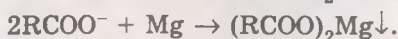
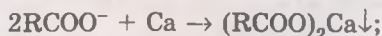
Рис. 172

Все загрязнения гидрофобны. Вода их плохо смачивает, поэтому стирать в чистой воде неэффективно.

Молекула кислотного остатка состоит из двух частей:

- 1) радикала R, выталкивающегося водой;
- 2) группы $-\text{COO}^-$, которая полярна, гидрофильна и легко прилипает к частицам загрязнения. В мыльном растворе вода вытесняет из своей среды углеводородные радикалы, удаляет вместе с ними и группу $-\text{COO}^-$, которая адсорбируется на поверхности загрязняющей частицы и загрязнение удаляется вместе с кислотным остатком.

В промышленности для получения туалетного и хозяйственного мыла используют реакцию нейтрализации. Для изготовления туалетного мыла нейтрализуют кислоты, содержащие от 10 до 16 атомов углерода, для получения хозяйственного мыла нейтрализуют кислоты, содержащие от 17 до 21 углеродного атома. Обычное мыло очень плохо пенится в жесткой воде и совсем не пенится в морской воде. Плохое пенообразование связано с повышением содержанием ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} в такой воде, так как эти ионы образуют с высшими кислотами нерастворимые соли, которые в виде хлопьев выпадают в осадок:



В моющих средствах нового поколения часто используют натриевые соли высших алкилсульфокислот. Они не связываются ионами Са в нерастворимые соли.

Гидрирование (гидрогенизация) — процесс присоединения водорода к остаткам непредельных кислот, которые входят в состав жира. При этом остатки непредельных кислот переходят в остатки предельных, и жидкие растительные жиры превращаются в твердые (маргарин) (рис. 173).

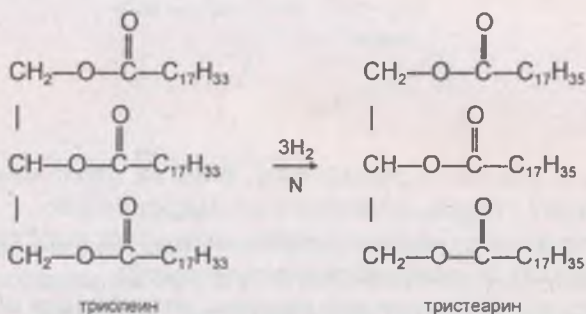


Рис. 173

Количественной характеристикой степени ненасыщенности жиров служит йодное число. Оно показывает, сколько йода может присоединиться по двойным связям к 100 г жира.

Прогоркание жиров — это процесс окисления жиров кислородом воздуха, с разрушением двойных связей и образованием альдегида и кислоты с короткой цепью. Под действием микроорганизмов также может протекать процесс гидролиза.

Карбонильные соединения

Органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу (рис. 174), называются карбонильными соединениями. В зависимости от характера связанных с карбонильной группой заместителей, карбониль-



Рис. 174

ные соединения делятся на альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

Альдегиды

Альдегиды — органические соединения, которые содержат карбонильную группу. В ней атом углерода связан с радикалом и одним атомом водорода. Общая формула альдегидов — см. рисунок 175. Исключение составляет муравьиный альдегид (рис. 176), в котором, как видно, $R=H$.

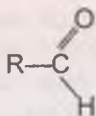


Рис. 175

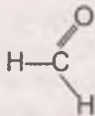


Рис. 176

Изомерия. Для альдегидов очень характерна изомерия углеводородного радикала. Он может иметь как неразветвленную цепь, так и разветвленную. Также возможна межклассовая изомерия с кетонами (рис. 177).

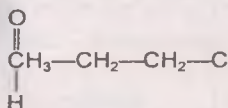
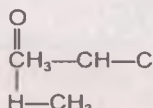
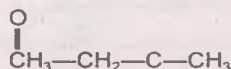
масляный альдегид,
или бутанальизомасляный альдегид,
или 2-метил-пропанальметилэтилкетон,
или бутанон-2

Рис. 177

Физические свойства. Молекулы карбонильных соединений не ассоциированы между собой, в связи с этим температура их кипения и плавления ниже, чем у спиртов с соответствующим количеством углеродных атомов. Формальдегид, или муравьиный альдегид, является простейшим представителем гомологического ряда альдегидов. Формальдегид — бесцветный газ, является единственным газообразным веществом в гомологическом ряду, остальные

низшие альдегиды и кетоны являются легко летучими жидкостями с резким запахом, хорошо растворимыми в воде.

В таблице 27 представлены физические свойства некоторых альдегидов.

Получение. Очень часто альдегиды получают путем окисления и каталитического дегидрирования первичных спиртов:

- 1) при окислении первичных спиртов образуются кислоты. Реакции окисления уже были приведены (см. «Химические свойства спиртов»);
- 2) при дегидрировании первичных спиртов пары спирта пропускают над нагретым до 200–300 °С катализатором. В качестве катализатора могут быть использованы медь, никель, кобальт и др. (рис. 183).

Таблица 27

Физические свойства некоторых альдегидов

Название	Формула	$t_{\text{кип.}}$, °С	$t_{\text{пл.}}$, °С	d_4^{20}
Муравьиный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">Рис. 178</p>	–92,0	–21,0	0,815 (при +20°С)
Уксусный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">Рис. 179</p>	–123,5	+21,0	0,780
Пропионовый альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">Рис. 180</p>	–102,0	+48,8	0,807
Масляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">Рис. 181</p>	–99,0	+75,7	0,817
Изомасляный альдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3\text{H} \end{array}$ <p style="text-align: right;">Рис. 182</p>	–65,9	+64,0	0,794

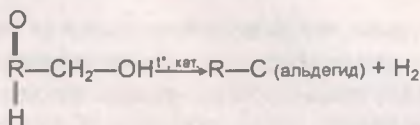


Рис. 183

Уксусный альдегид получают окислением этилена кислородом воздуха в присутствии солей меди и палладия (рис. 184).

Уксусный альдегид получают по реакции Кучерова (рис. 185).

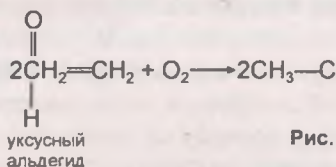


Рис. 184

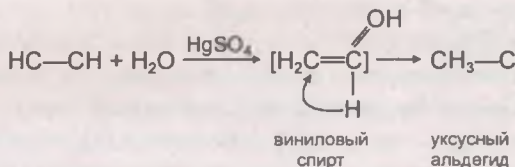


Рис. 185

Реакция Кучерова была рассмотрена в «Химических свойствах ацетиленовых углеводородов».

Альдегиды получают в процессе гидролиза дигалогенопроизводных углеводородов, но только тех, у которых оба атома галогена располагаются у одного из концевых атомов углерода (рис. 186).

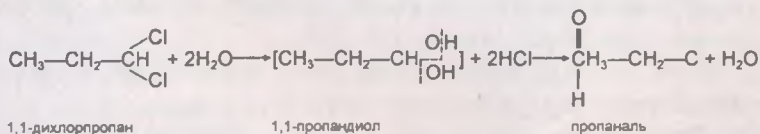


Рис. 186

Под действием воды дигалогеналкил (в щелочной или кислой среде) гидролизуется с образованием двухатомного спирта. Полученный спирт содержит две гидроксильные группы у одного атома углерода. Такие спирты являются неустойчивыми соединениями, поэтому они теряют воду, превращаясь в альдегиды.

Химические свойства. У альдегидов очень хорошая реакционная способность. Огромная часть их реакций обуславливается наличием карбонильной группы. В карбонильной группе атом углерода находится в sp^2 -гибридизации. Он образует три σ -связи (одна из них — связь C—O), которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу.

Связь C=O является очень полярной. Электронная плотность π -связи в C=O смещена к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому на атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме углерода — частичный положительный заряд (δ^+). Электронная плотность π -связи C=O смещена от атома углерода к более электроотрицательному атому кислорода. На атоме кислорода возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме углерода — частичный положительный заряд (δ^+). Частичный положительный заряд на атоме углерода в альдегидах превосходит δ^+ в молекулах кетонов, так как алкильный радикал обладает большим индуктивным эффектом, чем атом водорода.

Из-за поляризации атом углерода карбонильной группы способен реагировать с нуклеофильными реагентами, потому что атом углерода карбонильной группы обладает электрофильными свойствами. Реакции нуклеофильного присоединения являются главными для альдегидов. Нуклеофильные реакции проходят по двойной связи карбонильной группы.

При реакции с синильной (циановодородной) кислотой образуется α -оксинитрил (рис. 187).

Эту реакцию можно использовать, чтобы удлинить углеродную цепь и получить при этом α -оксикислоту.

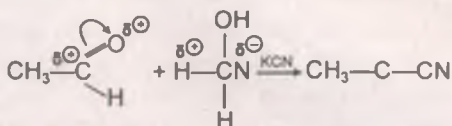


Рис. 187

При присоединении гидросульфита натрия образуется кристаллическое вещество — гидросульфитное производное альдегида (рис. 188).

Гидросульфитные производные альдегидов очень легко гидролизуются в различных средах. Это приводит к образованию исходного карбонильного соединения. Например, при нагревании гидросульфитного производного уксусного альдегида с раствором соды происходит образование уксусного альдегида (рис. 189).

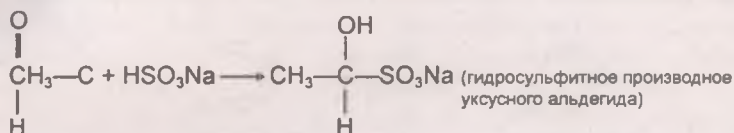


Рис. 188

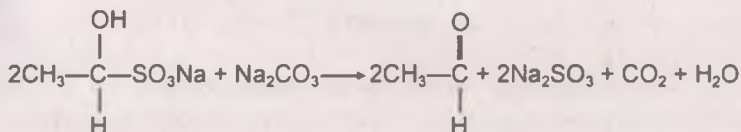


Рис. 189

Эту реакцию используют для очищения альдегидов и выделения их из различных смесей.

При присоединении спиртов к альдегидам происходит образование полуацеталей. Полуацетали — соединения, в которых атом углерода связан и с гидроксильной ($-\text{OH}$), и с алкоксильной ($-\text{OR}$) группами (рис. 190).

Если полуацетали обработать избыточно спиртом в кислой среде, то образуются ацетали. Это соединения, в

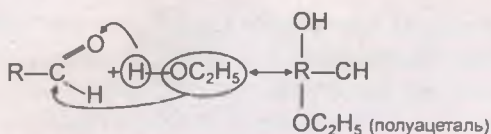


Рис. 190

которых атом углерода связан с двумя алкоксильными группами. По своему характеру реакция напоминает синтез простых эфиров из спиртов (рис. 191).

Ацетали гидролизуются под действием кислот. Именно это отличает их от простых эфиров. При гидролизации ацеталей образуются спирт и альдегид.

Присоединение водорода проходит в присутствии катализатора. Катализаторами могут служить Ni, Co, Pd и др. Происходит образование первичных спиртов (рис. 192).

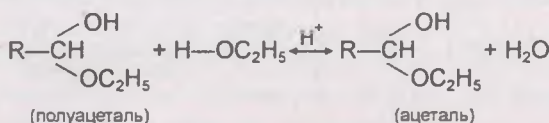


Рис. 191

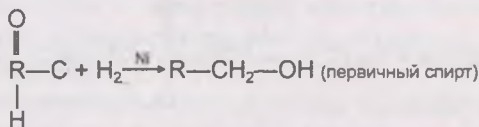


Рис. 192

Восстанавливающими агентами являются алюмогидрид лития LiAlH_4 и борогидрид натрия NaBH_4 .

Для альдегидов также характерны реакции окисления. Они легко вступают в реакции окисления с образованием карбоновых кислот (рис. 193).

Возьмем, например, аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, нагреем его с альдегидом. При этой реакции альдегид окисляется до кислоты (в виде ее аммони-

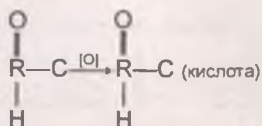


Рис. 193

евой соли). Также продуктом этой реакции является свободное металлическое серебро. Оно осаждается на стенки химического сосуда (реакция серебряного зеркала). Реакция «серебряного зеркала» является качественной на наличие альдегида (рис. 194).

Дополнительная реакция окисления альдегидов с гидроксидом меди (II) — рис. 195.

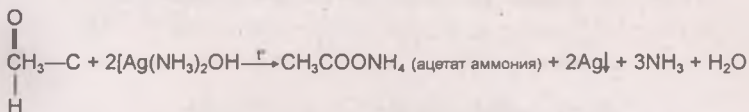


Рис. 194

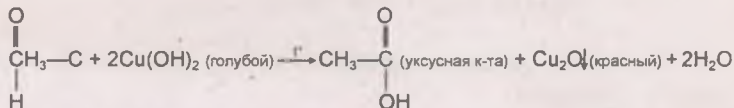


Рис. 195

В процессе нагревания голубого гидроксида меди (II) с раствором уксусного альдегида происходит выпадение красного осадка (оксида меди (I)). Уксусный альдегид окисляется до уксусной кислоты, а медь со степенью окисления +2 восстанавливается до меди со степенью окисления +1.

Специфические свойства формальдегида связывают с отсутствием у него алкильного радикала. Одним из таких свойств является окисление формальдегида до CO_2 .

Формальдегид легко вступает в реакцию полимеризации, образуя циклические и линейные полимеры. В кислой среде происходит образование циклического тримера — триоксиметилена (рис. 196).

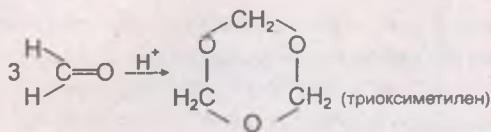


Рис. 196

Газообразный формальдегид при наличии катализаторов образует высокомолекулярный полиформальдегид. Полимеризация формальдегида сходна с полимеризацией алкенов (рис. 197).

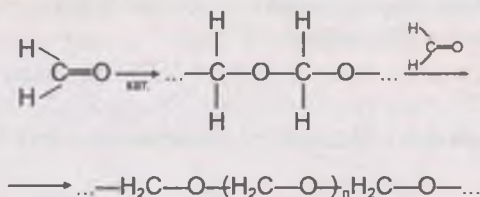
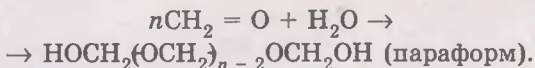


Рис. 197

В водных растворах формальдегида образуется полимер — параформ:



Практическое значение получила реакция поликонденсации формальдегида с фенолом. Продуктами этой реакции являются фенолформальдегидные смолы. Под действием щелочных или кислых катализаторов на смесь фенола и формальдегида конденсация проходит в орто- и параположениях (рис. 198).

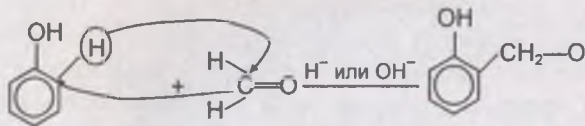


Рис. 198

Рост молекулы в данной реакции проходит при нормальной температуре в линейном направлении (рис. 199).

Суммарно реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом изображают следующим образом (рис. 200).

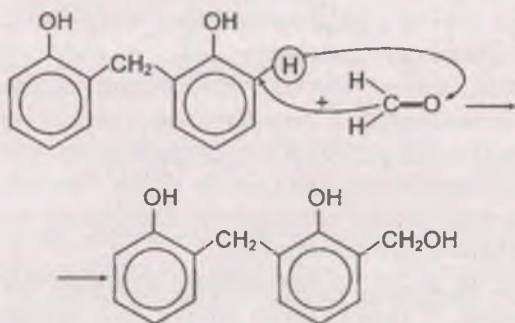
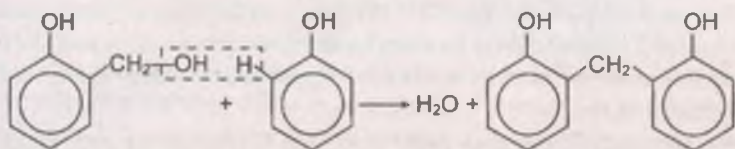


Рис. 199

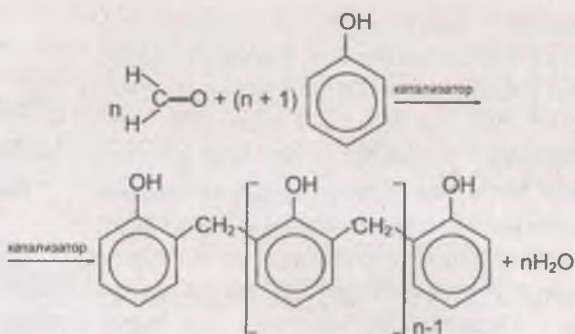


Рис. 200

Применение. Фенолформальдегидные смолы — первичное сырье для получения промышленных синтетических смол. Их производство называется «бакелит». Впервые их синтезировали в 1909 г. Фенолформальдегидные смолы часто используют для получения различных пластмасс, которые называются фенопластами. Фенолформальдегидные смолы применяются для изготовления клеев и лаков, теплоизоляционных материалов, древесных пластиков, лицевых форм.

Формальдегидные смолы также используют для получения карбамидных смол. Процесс заключается во взаимодействии формальдегидной смолы с мочевиной. Реакция применяется для изготовления пластмассы, необходимой для электротехники.

Растворы формальдегида (формалин) широко применяются в кожевенной промышленности для дубления кож, для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, теплиц, парников, для протравливания семян перед посевом, для хранения анатомических препаратов. Также они используются в лекарственных препаратах.

Уксусный альдегид используют для получения уксусной кислоты. В парфюмерии нашли свое применение некоторые высшие альдегиды (C_7-C_{16}).

Кетоны

Кетоны — соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. Общая формула кетонов — рис. 201, где R может совпадать с R' .

Изомерия. Характерными для кетонов являются изомерия углеводородных радикалов, изомерия положения карбонильной группы и межклассовая изомерия с альдегидами.

Физические свойства. Низшие кетоны являются жидкостями с характерным запахом. Они легко растворяются в воде. Молекулы кетонов так же, как и молекулы альдегидов, не ассоциированы между собой, и в связи с этим

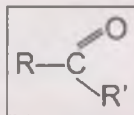


Рис. 201

имеют более низкие температуры кипения, чем спирты с соответствующим количеством атомов углерода. В таблице 28 представлены физические свойства некоторых кетонов.

Таблица 28

Физические свойства некоторых кетонов

Название	Формула	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
Ацетон (диметил-кетон)	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ Рис. 202	-95,35	+56,2	0,790
Метилэтилкетон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Рис. 203	-86,4	+79,6	0,805
Метилпропилкетон	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Рис. 204	-77,8	+101,7	0,809
Диэтилкетон	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Рис. 205	-42,0	+102,7	0,816

Получение. Кетоны можно получить теми же способами, что и альдегиды (см. «Альдегиды. Получение»):

- 1) окислением вторичных спиртов (рис. 206);
- 2) дегидрированием вторичных спиртов (рис. 207);
- 3) гидратацией гомологов ацетилена (реакция Кучерова) (рис. 208).

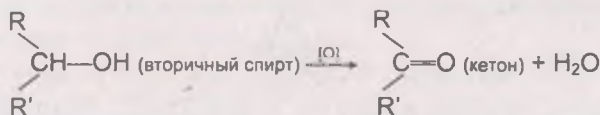


Рис. 206

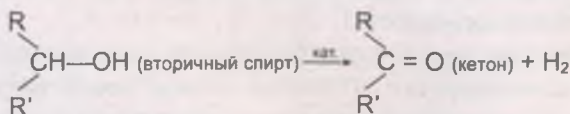


Рис. 207

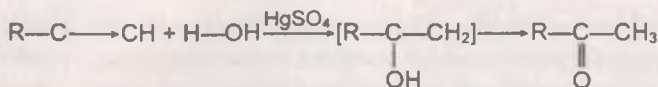


Рис. 208

4) гидролизом дигалогенопроизводных углеводов, которые содержат оба атома галогена у одного из средних в цепи углеродных атомов (рис. 209).

Кетоны можно получить пиролизом кальциевых солей карбоновых кислот. Реакция идет при нагревании (рис. 210).

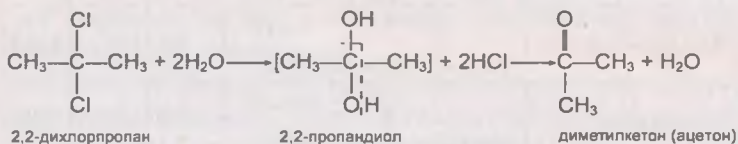


Рис. 209

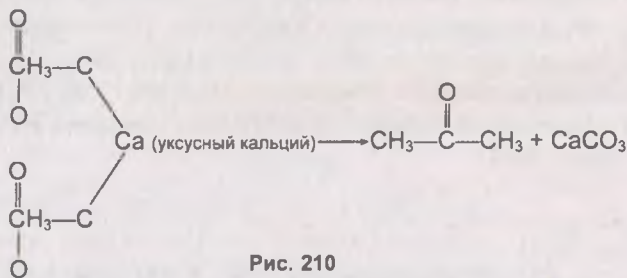


Рис. 210

Химические свойства. Для кетонов характерна высокая реакционная способность: чем больше положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, тем выше химическая активность.

В кетонах две алкильные группы, которые являются электронодонорными. Поэтому кетоны менее активны в реакциях нуклеофильного присоединения по сравнению с альдегидами.

Примеры реакций этого типа рассмотрены в разделе «Альдегиды. Химические свойства». Следовательно, необходимо уделить внимание отличию химических свойств кетонов от альдегидов.

Присоединение синильной кислоты — рис. 211.

Присоединение гидросульфита натрия — рис. 212.

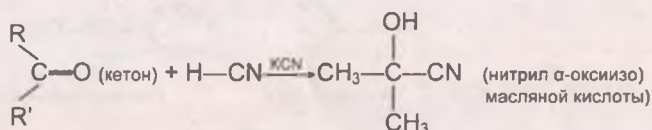


Рис. 211

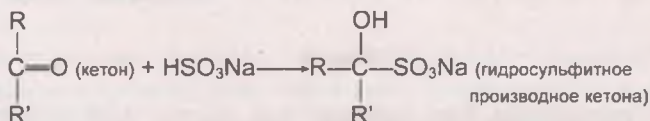


Рис. 212

Отметим, что в процессе реакции с гидросульфитом натрия в реакцию вступают только метилкетоны. Метилкетоны — кетоны, которые имеют группировку CH_3 .

Кетоны не вступают в реакции со спиртами.

При присоединении водорода происходит образование вторичных спиртов (рис. 213).

Кетоны очень плохо вступают в реакции окисления, не реагируют с кислородом воздуха и слабыми окислителями. У них нет реакции «серебряного зеркала», они не

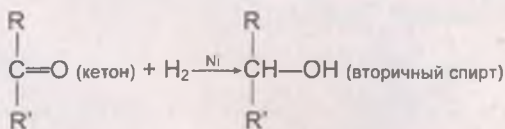


Рис. 213

вступают в реакции с гидроксидом меди (II). Под воздействием сильных окислителей в жесткой среде углеродная цепь кетона разрушается. Процесс разрушения проходит рядом с карбонильной группой. При этом образуется кислота с меньшим количеством атомов углерода (рис. 214).

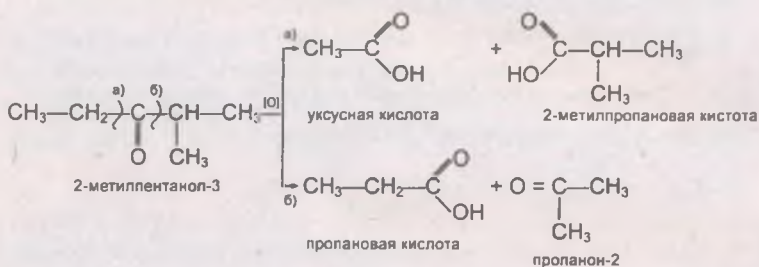


Рис. 214

Применение. Как растворитель ацетон используют во многих отраслях промышленности (при производстве искусственного шелка, киноплёнок, лекарств, лаков). На основе ацетона получают метакриловую кислоту, метилметакрилат, метилизобутилкетон.

Глава 7. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Амины

Амины — производные аммиака, которые получают путем замещения атомов водорода на углеводородные радикалы. В зависимости от числа радикалов различают амины:

- 1) первичные (R—NH_2);
- 2) вторичные (R—NH—R');
- 3) третичные (R—N—R').



Атом азота в NH_3 и аминах находится в sp^3 -гибридизации. Три такие орбитали перекрываются с $1s$ -орбиталями атомов водорода или sp^3 -орбиталями атома углерода ради-

кала, дают три σ -связи, а четвертая sp^3 -орбиталь занята свободной электронной парой атома азота.

В названии веществ учитывается количество радикалов и прибавляется слово «амин» (рис. 215).

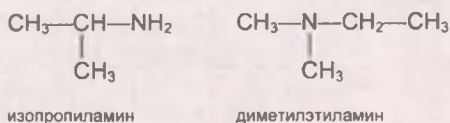


Рис. 215

Изомерия. Для аминов характерны:

- 1) изомерия углеродного скелета (начиная с бутиламина);
- 2) изомерия положения аминогруппы (начиная с пропиламина).

Физические свойства. Метиламин, диметиламин и триметиламин представляют собой газы, средние члены алифатического ряда — жидкости. И только высшие амины являются твердыми веществами. Низшие амины очень хорошо растворяются в воде. Они имеют очень резкий запах. С увеличением молекулярной массы увеличиваются температуры плавления и кипения, уменьшается растворимость в воде.

Физические свойства некоторых аминов представлены в таблице 29.

Получают амины несколькими способами:

- 1) нагреванием аммиака с алкилгалогенидами (реакция Гофмана). Происходит образование смеси солей первичных, вторичных и третичных аминов. Они дегидрогалогенизируются под воздействием аммиака или оснований:

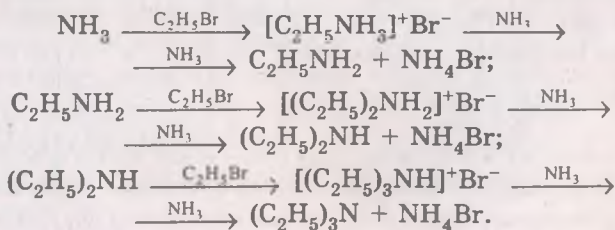
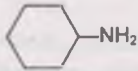
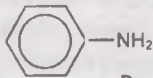

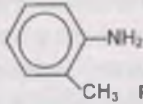
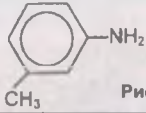



Таблица 29

Физические свойства некоторых аминов

Название амина	Формула	d_4^{20}	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	K_b ($\text{H}_2\text{O}; 25^\circ\text{C}$)
Аммиак	NH_3	0,68 в жид. сост.	-77,7	-33	$1,8 \times 10^{-5}$
Метиламин	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	0,66 в жид. сост.	-92,5	-6,5	$4,4 \times 10^{-4}$
Этиламин	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	0,68	-81,5	+16,5	$5,6 \times 10^{-4}$
Диметиламин	$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	0,68	-96	+7,4	$9,0 \times 10^{-4}$
Пропиламин	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	0,72	-83	+50	$5,7 \times 10^{-4}$
Диэтиламин	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{NH}$	0,70	-50	+55,5	$9,6 \times 10^{-4}$
Триэтиламин	$(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{N}$	0,71	-115	+89,5	$4,4 \times 10^{-4}$
Циклогексиламин	 Рис. 216	0,87	-18	+134	$4,4 \times 10^{-4}$
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	0,90	+8,5	+116	$8,5 \times 10^{-5}$
Анилин	 Рис. 217	1,02	-6	+184	$3,8 \times 10^{-10}$
п-толуидин	 Рис. 218	1,05	+44	+200	$1,4 \times 10^{-9}$
о-толуидин	 Рис. 219	0,99	-24	+200	$2,4 \times 10^{-10}$
м-толуидин	 Рис. 220	0,99	-31	+203	$4,9 \times 10^{-10}$
п-нитроанилин	 Рис. 221	1,48	+147,5	+331	$1,3 \times 10^{-12}$

Смеси аминов можно разделить перегонкой. Для этого используют большие разницы в температурах кипения. Алкилировать аммиак можно и с помощью спиртов (Al_2O_3 ; 300°C);

- 2) восстановлением нитросоединений. Для восстановления первичных аминов ароматического ряда используют реакцию Зинина (рис. 222).

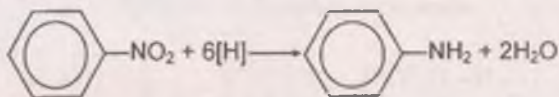
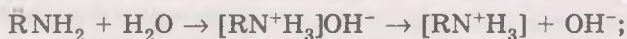


Рис. 222

Атомарный водород образуется в момент выделения в результате реакции цинка (или алюминия) с кислотой или щелочью.

Химические свойства. Основность аминов обусловлена способностью атома азота присоединять протон к неподеленной паре электронов. При этом образуется катион аммониевого типа. Основность аминов измеряется константой равновесия реакции гидратации:



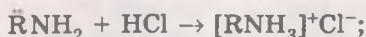
$$K_b = ([\text{RN}^+\text{H}_3][\text{OH}^-]) / [\text{RNH}_2].$$

При этом среда водного раствора становится щелочной. Основность амина тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота.

Под донорным влиянием (+ I-эффекту) алкильной группы у алкиламинов увеличивается плотность электронов на атоме азота, следовательно, и большая основность.

Ароматические амины (анилин, толуидины и др.) вследствие сопряжения неподеленной пары электронов атома азота с π -электронами бензольного ядра являются более слабыми основаниями, чем аммиак и алифатические амины.

Амины вступают в реакции с минеральными кислотами. При этом происходит образование солей аммониевого типа:



Алкилирование аминов галогеналканами приводит к образованию солей аммония:

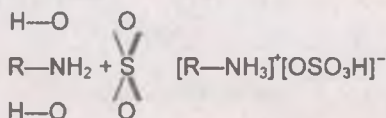
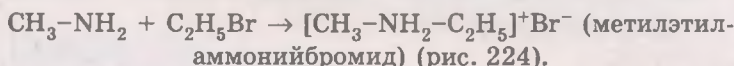


Рис. 223

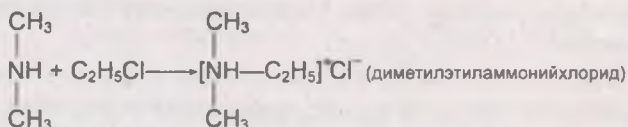
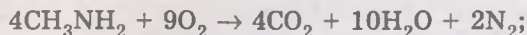


Рис. 224

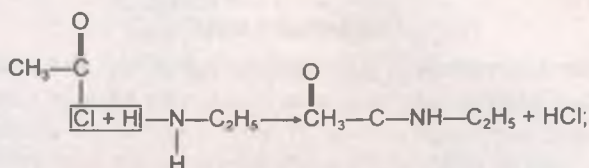
Под действием щелочей соли разлагаются до соответствующих аминов, например: $[\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3]^+\text{I}^-$ (метилпропиламмониййодид) + $\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$.

Ацилирование аминов проходит под действием производных карбоновых кислот (галогенангидридами, ангидридами). В результате получают *N*-замещенные амиды (рис. 225).

Амины в кислороде сгорают, образуя азот, углекислый газ и воду:

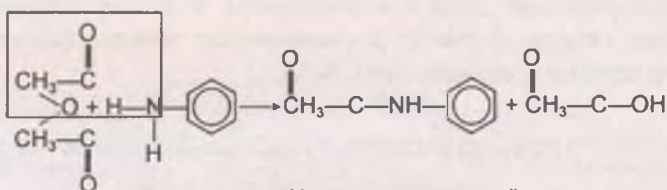


Аминогруппа очень сильно влияет на бензольное кольцо. Она вызывает увеличение подвижности водородных атомов по сравнению с бензолом. Вследствие сопряжения



хлорангидрид
уксусной кислоты

N-этиламин
уксусной кислоты



уксусный ангидрид

N-этиламин уксусной
кислоты (ацетанилид)

Рис. 225

неподеленной электронной пары с π -электронной ароматической системой увеличивается электронная плотность в орто- и параположениях.

При нитровании и бромировании анилин легко образует 2-, 4-, 6-тризамещенные продукты реакции. По этой же причине анилин легко окисляется. На воздухе он бурет; при действии других окислителей образует вещества разнообразной окраски. В реакции с хлорной известью CaOCl_2 дает характерное фиолетовое окрашивание. Это является качественной реакцией на анилин.

Окислением анилина хромовой смесью ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) можно получить краситель для ткани «Анилиновый черный».

Применение. Амины используют для получения лекарственных препаратов, красителей и исходных продуктов для органического синтеза. Гексаметилендиамин при поликонденсации с адипиновой кислотой дает полиамидные волокна.

Аминокислоты

Аминокислоты — карбоновые кислоты. В их углеводородных радикалах один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами. В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и аминогрупп различают α -, β -, γ - и иные аминокислоты, например (рис. 226).

Очень часто термин «аминокислота» применяется для того, чтобы обозначить карбоновую кислоту, аминогруппа которой находится в α -положении, т. е. для α -аминокислот. Общую формулу α -аминокислот можно представить следующим образом (рис. 227).

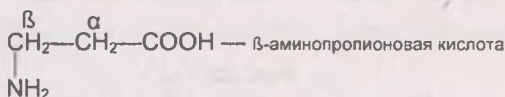
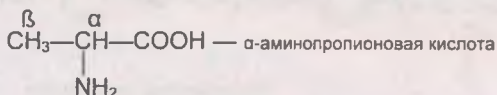


Рис. 226

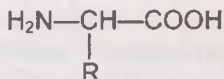


Рис. 227

От природы радикала (R) зависит разделение аминокислот на алифатические, ароматические и гетероциклические.

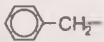
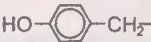
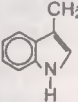
В таблице 30 приведены важные аминокислоты, которые входят в состав белков.

Изомерия. Вместе с изомерией, которая обусловлена строением углеродного скелета и положением функциональных групп, для α -аминокислот очень характерна оптическая изомерия. Все α -аминокислоты оптически активны. Исключение составляет глицин.

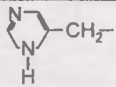
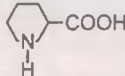
Например, аланин имеет один атом углерода. Он располагается асимметрично (отмечен звездочкой), рис. 233.

Таблица 30

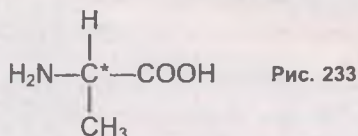
Важнейшие α-аминокислоты

Аминокислота	Сокращенное (трехбуквенное) название аминокислотного остатка в макромолекулах пептидов и белков	Строение R
1	2	3
<i>Алифатические</i>		
Глицин	Gly	H-
Аланин	Ala	CH ₃ -
Валин*	Val	(CH ₃) ₂ CH-
Лейцин*	Leu	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -
Изолейцин*	Ile	CH ₃ -CH ₂ -CH- CH ₃
<i>Содержащие OH-группу</i>		
Серин	Ser	HO-CH ₂ -
Треонин*	Thr	CH ₃ -CH(OH)-
<i>Содержащие COOH-группу</i>		
Аспарагиновая	Asp	HOOC-CH ₂ -
Глутаминовая	Glu	HOOC-CH ₂ -CH ₂ -
<i>Содержащие NH₂CO-группу</i>		
Аспарагин	Asn	NH ₂ CO-CH ₂ -
Глутамин	Gln	NH ₂ CO-CH ₂ -CH ₂ -
<i>Содержащие NH₂-группу</i>		
Лизин*	Lys	NH ₂ -(CH ₂) ₃ -CH ₂ -
Аргинин	Arg	NH ₂ -C-NH-(CH ₂) ₂ - CH ₂ - NH
<i>Серосодержащие</i>		
Цистеин	Cys	HS-CH ₂ -
Метионин*	Met	CH ₃ -S-CH ₂ -CH ₂ -
<i>Ароматические</i>		
Фенилаланин*	Phe	 Рис. 228
Тирозин	Tyr	 Рис. 229
<i>Гетероциклические</i>		
Триптофан*	Trp	 Рис. 230

Окончание табл. 30

1	2	3
Гистидин	His	 Рис. 231
Аминокислота		
Пролин	Pro	 Рис. 232

* Отмечены незаменимые α-аминокислоты



Следовательно, он существует в виде оптически активных энантиомеров:

- 1) D-аланин, рис. 234;
- 2) L-аланин, рис. 235.

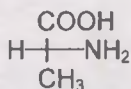


Рис. 234

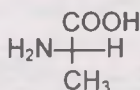


Рис. 235

Все природные α-аминокислоты можно отнести к L-ряду.

Физические свойства. Аминокислоты — это кристаллические вещества с высокими (выше 250 °C) температурами плавления, которые мало отличаются у индивидуальных аминокислот и поэтому нехарактерны. Процесс плавления сопровождается разложением вещества. Аминокислоты очень хорошо растворяются в воде, но не ра-

створяются в органических растворителях. Этим они очень похожи на неорганические соединения.

Очень многие аминокислоты обладают сладким вкусом.

Получение. Основным источником аминокислот служат природные белки. При их гидролизе происходит образование смеси α -аминокислот. Процесс разделения смеси очень сложен, но одна или две аминокислоты образуются в очень большом количестве, чем остальные. Поэтому их можно выделить.

Под действием аммиака происходит синтез аминокислот из галогенозамещенных кислот (рис. 236).

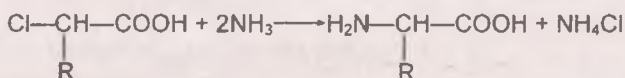


Рис. 236

Возможен микробиологический синтез. В природе существуют микроорганизмы, которые в процессе своей жизнедеятельности производят α -аминокислоты белков.

Химические свойства. Отдельные свойства аминокислот (высокая температура плавления) объясняются их своеобразным строением. Кислотная ($-\text{COOH}$) и основная ($-\text{NH}_2$) группы в молекуле аминокислоты способны взаимодействовать друг с другом. При этом образуются внутренние соли (биполярные ионы). Например, для глицина (рис. 237).

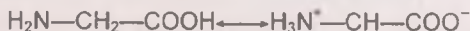


Рис. 237

α -аминокислоты амфотерны, поэтому они образуют соли как с кислотами, так и со щелочами (рис. 238).

При взаимодействии со спиртами происходит образование сложных эфиров (рис. 239).

Этиловый эфир аланина α -аминокислоты можно ацилировать. Процесс ацетилирования проходит под действием

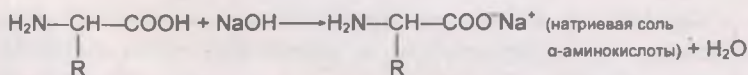
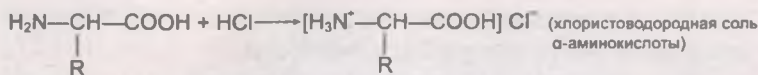


Рис. 238

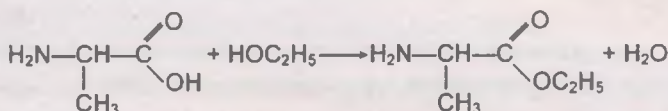


Рис. 239

уксусного ангидрида или хлористого ацетила. Конечный продукт этой реакции — *N*-ацильное производное α -аминокислоты (*N* означает, что ацил связан с атомом азота) (рис. 240).

N-ацетилалаанин — рис. 241.

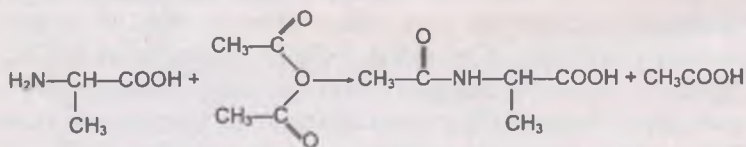


Рис. 240

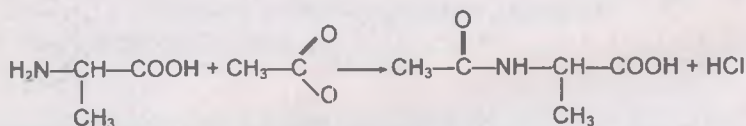


Рис. 241

α -аминокислоты реагируют друг с другом (реакция поликонденсации) с образованием амидов кислот. Продукты

этой реакции называются *пептидами*. При взаимодействии двух аминокислот образуется дипептид (рис. 242).

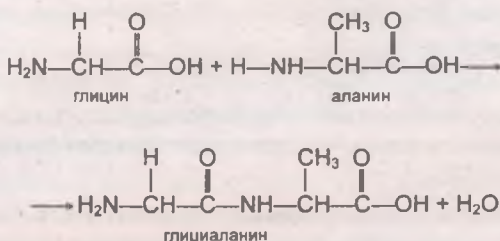


Рис. 242

При конденсации трех аминокислот образуется трипептид и т. д.

Связь, изображенная на рисунке 243, называется пептидной.

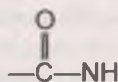


Рис. 243

Глава 8. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Пептиды и белки — высокомолекулярные органические соединения, которые построены из остатков α-аминокислот, соединенных между собой пептидными связями.

Во всех живых организмах присутствуют белки, которые представляют собой природные полимеры, состоящие из большого числа остатков α-аминокислот.

Белки выполняют ряд функций:

- 1) ферментативную — большинство химических реакций в организме протекает в присутствии биологических катализаторов — ферментов, которые имеют белковую природу. В отличие от химических катализаторов, ферменты обладают очень высокой активностью (увеличивают скорость реакций в миллиарды раз) и селективностью (каждый фермент катализирует исключительно одну реакцию или один тип реакций);

- 2) транспортную — участвуют в процессе переноса кислорода ко всем клеткам организма;
- 3) структурную — фибриллярные белки — это строительный материал многих тканей: мышечных, покровных, опорных;
- 4) сигнальную — белки-рецепторы воспринимают и передают сигналы от соседних клеток и окружающей среды (например, восприятие света фоторецептором — родопсином);
- 5) защитную — белки играют важную роль в иммунной системе человека. Есть специализированные белки — антитела, способные распознавать и уничтожать чужеродные тела (вирусы, клетки бактерии).

Важнейшим источником α -аминокислот для любого живого организма служат пищевые белки. В процессе ферментативного гидролиза в желудочно-кишечном тракте образуются α -аминокислоты. В организме синтезируется большая часть α -аминокислот, но α -аминокислоты, которые необходимы для синтеза белков, должны поступать из внешней среды, так как они в организме не синтезируются. Такие аминокислоты называются незаменимыми.

Валин, фенилаланин, метионин, лейцин, триптофан, треонин и пр. относят к незаменимым аминокислотам.

В зависимости от длины полипептидной цепи и значения молекулярной массы различают пептиды и белки. Молекулярная масса пептидов составляет до 10000, они, как правило, содержат в молекуле до 100 аминокислотных остатков. Белки в своей структуре содержат свыше 100 аминокислотных остатков, а значение молекулярной массы белков составляет от 10000 до нескольких миллионов.

Также классифицируют пептиды по количеству аминокислот: дипептиды, трипептиды и так далее до полипептидов.

Для пептидов и белков структура полипептидной цепи остается одинаковой. Остатки аминокислот в пептиде связаны пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$. Структура полимерной цепи представляет собой чередование пептидных связей —

CO-NH- с атомами углерода, содержащими аминокислотные остатки R. Один конец цепи со свободной аминогруппой называется N-концом, другой, на котором находится аминокислота со свободной карбоксильной группой, называется C-концом. Пептидные и белковые цепи записываются с N-конца. Существуют также специальные обозначения: на N-конце пишутся NH-группа или только атом водорода -H, а на C-конце — либо карбоксильная COOH-группа, либо только гидроксильная OH-группа.

Для полипептидов и белков характерны четыре уровня пространственной организации. Их принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами.

Первичная структура белка — специфическая аминокислотная последовательность, т. е. порядок чередования α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Вторичная структура белка — конфигурация полипептидной цепи за счет водородных связей между группами NH и CO. Одна из моделей вторичной структуры — α -спираль.

Третичная структура белка — трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, которая образуется за счет дисульфидных мостиков -S-S- между цистеиновыми остатками и ионных взаимодействий.

Четвертичная структура белка — структура, которая образуется за счет реакции между различными полипептидными цепями. Четвертичная структура характерна только для некоторых белков, например гемоглобина.

Химические свойства. Денатурация — это процесс необратимого осаждения (свертывания) белков, который происходит под действием множества факторов, это может быть нагревание, действие щелочей, сильных кислот, солей тяжелых металлов и других реагентов. Процесс денатурации многих белков протекает довольно легко, что очень затрудняет их изучение.

При денатурации биологические функции белков полностью прекращаются, так как происходят необратимые изменения во вторичной и третичной структуре белка. Отличительным свойством полипептидов от белков является

тот факт, что они не подвергаются денатурации. Простейшим примером денатурации белка, с которым сталкиваются все в быту, служит свертывание яичного альбумина при варке яиц.

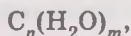
Гидролиз белков — разрушение первичной структуры под действием кислот, щелочей или ферментов. Эта реакция приводит к образованию α -аминокислот, из которых он состоит.

Качественные реакции на белки:

- 1) биуретовая реакция — фиолетовое окрашивание при воздействии солей меди (II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, которые содержат пептидную связь;
- 2) ксантопротеиновая реакция — появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, которые содержат остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

Глава 9. УГЛЕВОДЫ

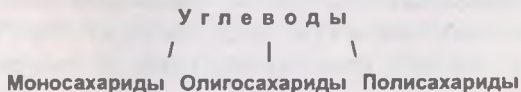
Углеводами называются органические соединения, имеющие сходное строение и свойства, состав которых может быть выражен формулой:



где $(n, m \geq 3)$ [4, с. 103].

В биологических процессах живых организмов углеводы играют большую роль. В составе клеток и тканей всех растительных и животных организмов имеются углеводы. 80% сухого вещества растений — углеводы, в животных организмах углеводы составляют около 20%. Из неорганических соединений — углекислого газа и воды (CO_2 и H_2O) растениям присуща способность синтезировать свои углеводы.

Углеводы можно классифицировать на моносахариды и полисахариды:



Среди полисахаридов также можно выделить группу олигосахаридов, которые содержат в молекуле от 2 до 10 моносахаридных остатков, к ним также относятся дисахариды.

Моносахариды

Моносахариды — гетерофункциональные соединения. В молекуле одновременно могут содержаться и карбонильная (альдегидная или кетонная), и несколько гидроксильных групп. Таким образом, моносахариды — это полигидроксикарбонильные соединения: полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. Моносахариды подразделяются на альдозы (содержится альдегидная группа) и кетозы (содержится кетогруппа). Например, глюкоза — это альдоза, а фруктоза — это кетоза (рис. 244).

В зависимости от содержания атомов углерода в молекуле моносахариды называют тетрозой, пентозой, гексозой и т. д. Таким образом можно сказать, что глюкоза — это альдогексоза, а фруктоза — кетогексоза. В природе чаще всего имеют дело с пентозами и гексозами.

Проекционные формулы Фишера созданы для более удобного графического изображения молекул моносахаридов. Проекционные формы Фишера — проекции тетраэдрической модели атомов углерода на плоскость чертежа. Углеродную цепь в них записывают вертикально. У альдоз наверху располагают альдегидную группу, у кетоз — соседнюю с карбонильной первичноспиртовую группу. Атом

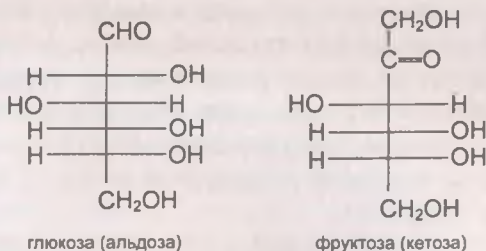


Рис. 244

водорода и гидроксильную группу при асимметрическом атоме углерода располагают на горизонтальной прямой. Асимметрический атом углерода находится в образующемся перекрестье двух прямых. Он не обозначается символом. Нумерацию цепи начинают с групп, которые располагаются вверху. Асимметрический атом углерода — атом, который связан с четырьмя разнообразными атомами или группами.

Соединения можно характеризовать с помощью сравнения их конфигураций с конфигурациями эталонных соединений (определяют относительную конфигурацию).

Относительная конфигурация моносахаридов определяется по конфигурации глицеринового альдегида. Ему в конце прошлого столетия были приписаны определенные конфигурации. Они обозначаются как *D*- и *L*-глицериновые альдегиды. С конфигурацией их асимметрических атомов углерода сравнивается конфигурация самого далеко расположенного от карбонильной группы асимметрического атома углерода моносахарида. В пентозах таким атомом является четвертый атом углерода (C_4), в гексах — пятый (C_5). Таким образом, во всех последующих соединениях этим атомом является предпоследний в цепи углеродных атомов. При совпадении конфигурации этих атомов углерода с конфигурацией *D*-глицеринового альдегида моносахарид относят к *D*-ряду, при совпадении с конфигурацией *L*-глицеринового — к *L*-ряду. Символ *L* означает, что гидроксильная группа при соответствующем асимметрическом атоме углерода в проекции Фишера располагается слева от вертикальной линии, а символ *D* — что гидроксильная группа расположена справа.

Генетический D-ряд сахаров. Основоположителем альдоз служит глицериновый альдегид. Необходимо рассмотреть генетическое родство сахаров *D*-ряда с *D*-глицериновым альдегидом.

Существует метод, с помощью которого можно увеличить углеродную цепь моносахаридов. Это можно сделать путем последовательного введения группы

Н-С-ОН

между карбонильной группой и соседним атомом углерода. Если ввести эту группу в *D*-глицериновый альдегид, то получатся два диастереомерных тетроза — *D*-эритроз и *D*-треоз. Диастереомеры — это стереоизомеры, которые отличаются конфигурацией одного или нескольких асимметрических атомов углерода. Вновь введенный в цепь моносахарида атом углерода становится асимметрическим. Этим и объясняется образование двух стереоизомеров. При введении в каждую молекулу полученной тетразы еще одного атома углерода также получаем два диастереомерных сахара.

Именно так получают *D*-ряд сахаров из *D*-глицеринового альдегида. Для каждой альдозы *D*-ряда существует стереоизомер *L*-ряда. Они соотносятся между собой как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение. Такие стереоизомеры называются *энантиомерами*.

Ряд альдогексоз имеет больше изображений, нежели мы привели. Из *D*-рибозы и *D*-ксилозы получают еще две пары диастереомерных сахаров. Но альдогексозы имеют огромное распространение в природе.

Построение формул Хеуорса для *D*-глюкозы. В результате внутримолекулярного взаимодействия соответствующих функциональных групп получают циклические полуацетали.

Наиболее устойчивые пятичленные и шестичленные полуацетали моносахаридов образуются при взаимодействии гидроксильных групп у четвертого и пятого углеродных атомов. Шестичленные кольца называют *пиранозной* формой моносахарида, а пятичленные кольца носят название *фуранозной* формы моносахарида. Названия образуются от фурана и пирана пяти- и шестичленных гетероциклических соединений с атомом кислорода в цикле.

Как известно, в водном растворе происходит свободное вращение углеродной цепочки относительно простых С-С

связей. Благодаря этому альдегидная группа приближается к гидроксильной группе при 5-углеродном атоме, и происходит внутримолекулярное присоединение, в результате которого образуются две возможные циклические формы глюкозы. В циклических формах глюкозы все так же остается пять гидроксильных групп, однако один гидроксил имеет особые свойства и называется *гликозидным гидроксилом*. Он образуется из альдегидной группы цепной формы и находится при первом углеродном атоме.

Для изображения циклических форм углеводов используют перспективные формулы Хеуорса.

Для этого в проекции Фишера нумеруют углеродные атомы моносахарида. Цикл проектируют на плоскость листа под некоторым углом, условно считая его плоским. Атом кислорода изображается на максимальном удалении справа. Атомы или группы атомов, расположенные в формулах Фишера слева, в формулах Хеуорса находятся над плоскостью цикла, соответственно атомы или группы атомов, изображенные в формулах Фишера справа, в формулах Хеуорса будут располагаться под плоскостью цикла (рис. 245).

Циклические формы глюкозы различаются взаимным положением гликозидного гидроксила и гидроксильной группы при последнем углеродном атоме C(6). Если группы находятся по разные стороны цикла, такой изомер называют α -D-глюкоза, если по одну сторону — β -D-глюкоза (или просто α - или β -глюкоза). В водном растворе присутствуют в равновесии все три формы глюкозы: цепная и две циклические. В твердом состоянии глюкоза может существовать в одной из двух циклических форм [4, с. 106].

По таким же правилам реализуется переход и к фуранозным формам Хеуорса. Но есть одна разница. В реакции участвует гидроксил четвертого углеродного атома. Пятый и шестой углеродные атомы расположатся под плоскостью цикла.

Названия циклических форм моносахаридов состоят из указаний на конфигурацию аномерного центра (α - или β -),

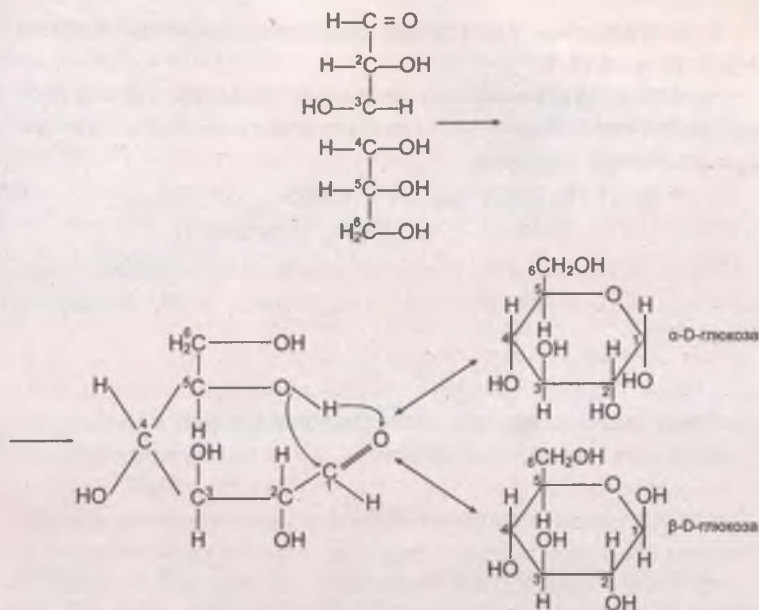
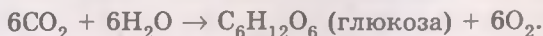


Рис. 245

названия моносахарида и его ряда (*D*- или *L*-), размера цикла (фураноза или пираноза). Например, α -*D*-глюкопираноза или β -*D*-глюкофураноза.

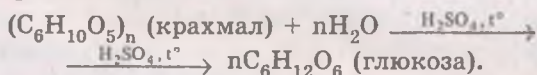
Физические свойства. Моносахариды являются твердыми веществами. Они легко растворяются в воде, очень плохо растворяются в спирте и нерастворимы в эфире. Водные растворы имеют нейтральную реакцию на лакмус. Многие моносахариды имеют сладкий вкус, но менее сладкий, чем у свекловичного сахара.

Получение. В природе в свободном виде встречается глюкоза. Она является основной структурной единицей большинства полисахаридов. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются крайне редко. Они известны как компоненты олиго- и полисахаридов. В природе глюкозу получают в процессе фотосинтеза:



Г.Э. Кирхгоф гидролизом крахмала впервые получил глюкозу в 1811 г.

В настоящее время это основной промышленный способ получения глюкозы. В качестве катализатора используется серная кислота:



Синтез глюкозы из формальдегида в присутствии гидроксида кальция впервые осуществил А.М. Бутлеров (рис. 246).

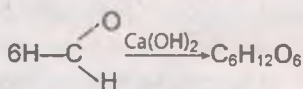


Рис. 246

Химические свойства. Моносахариды очень хорошо проявляют свойства спиртов и карбонильных соединений.

Реакции по карбонильной группе. Окисление:

- 1) процесс окисления моносахаридов проходит так же, как и у всех альдегидов. Конечными продуктами реакции являются кислоты. Например, при окислении глюкозы аммиачным раствором гидрата окиси серебра происходит образование глюконовой кислоты (реакция «серебряного зеркала») (рис. 247).

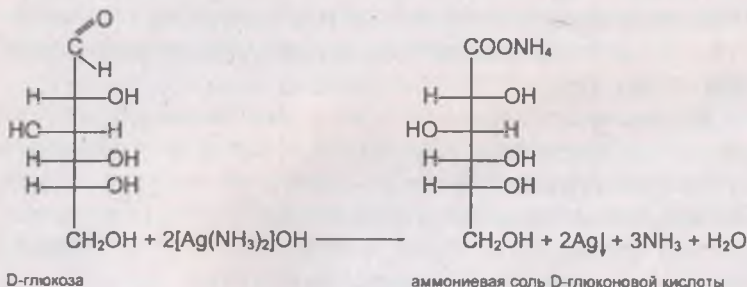


Рис. 247

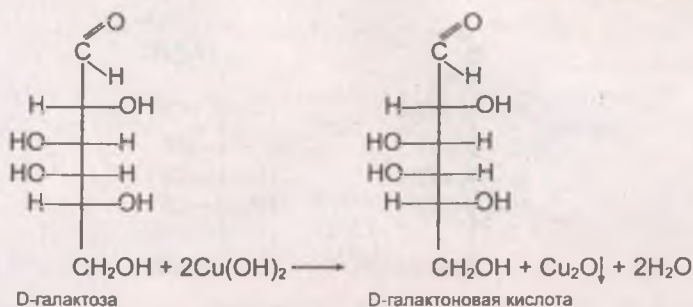


Рис. 248

- 2) реакция моносахаридов с гидроксидом меди при нагревании приводит к образованию альдоновых кислот (рис. 248);
- 3) сильные окислители способны окислять в карбоксильную группу не только альдегидную, но и первичную спиртовую группы. Это приводит к образованию двухосновных сахарных (альдаровых) кислот. В качестве катализатора в этих реакциях используется концентрированная азотная кислота (рис. 249).

При восстановлении сахаров происходит образование многоатомных спиртов. В роли восстановителя выступает

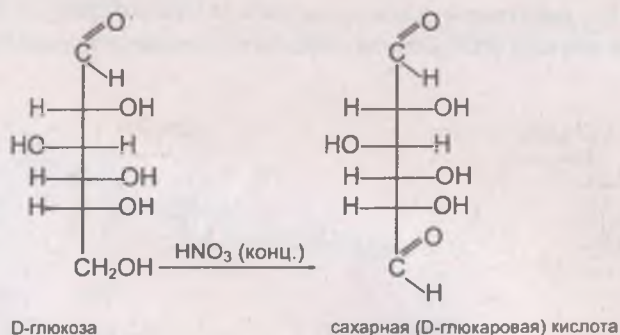


Рис. 249

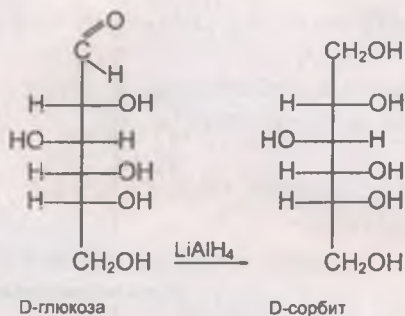


Рис. 250

водород. Катализаторами в данной реакции могут служить никель, алюмогидрид лития и др. (рис. 250).

В отличие от альдегидов моносахариды не реагируют с гидросульфитом натрия (NaHSO_3).

Реакции по гидроксильным группам. Реакции по гидроксильным группам моносахаридов проходят в циклической форме:

- 1) алкилирование (образование простых эфиров). Под воздействием метилового спирта (катализатор — газообразный хлористый водород) атом водорода гликозидного гидроксила замещается на метильную группу (рис. 251).

Под действием сильных алкилирующих средств (йодистого метила или диметилсульфата) процесс превращения

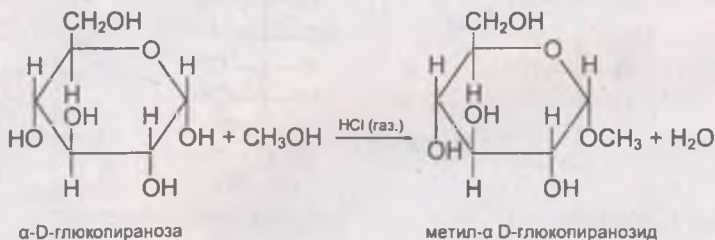


Рис. 251

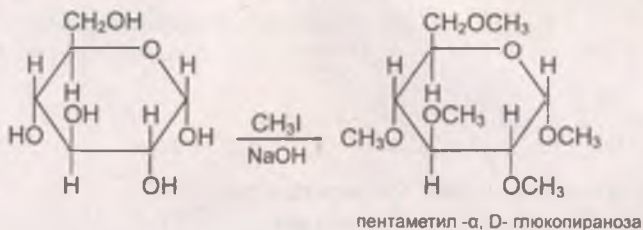


Рис. 252

затрагивает все гидроксильные группы моносахарида (рис. 252);

- 2) ацилирование (образование сложных эфиров). Под воздействием уксусного ангидрида на глюкозу происходит образование сложного эфира — пентаацетилглюкозы (рис. 253);
- 3) глюкоза при взаимодействии с гидроксидом меди (II) дает интенсивное синее окрашивание. Это является качественной реакцией.

Специфические реакции. Глюкоза вступает в реакции брожения. Брожение — расщепление молекул сахаров под действием ферментов (энзимов). Брожению подвержены сахара с числом углеродных атомов, кратным трем.

Существует многочисленное количество видов брожения. Основными являются:

1) **спиртовое брожение:**

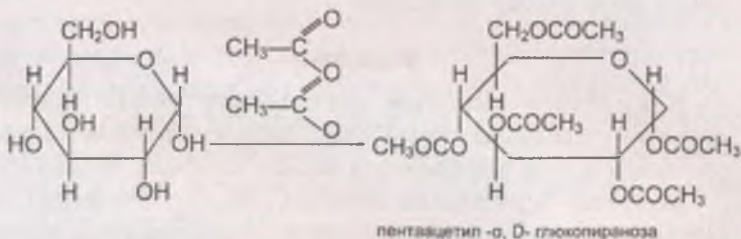
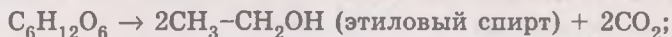


Рис. 253

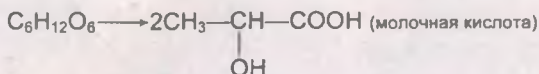
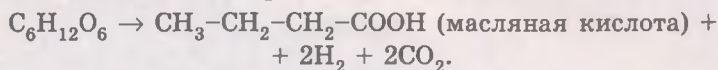


Рис. 254

2) *молочнокислое брожение* (рис. 254);

3) *маслянокислое брожение*:



Эти виды брожения вызываются различными микроорганизмами. Они имеют очень широкое применение. Для получения этилового спирта применяют спиртовое брожение. Простоквашу, сметану и другие кисломолочные продукты получают, используя процесс молочнокислого брожения.

Дисахариды

Дисахариды, или биозы, в процессе гидролиза образуют два одинаковых или разных моносахарида.

Чтобы установить строение дисахаридов, необходимо знать:

- 1) из каких моносахаридов он построен;
- 2) конфигурацию аномерных центров у этих моносахаридов (α - или β -);
- 3) размеры цикла (фураноза или пираноза);
- 4) какие гидроксилы участвовали в связи двух молекул моносахарида.

Дисахариды делятся на две группы: восстанавливающие и невосстанавливающие.

Мальтоза

К восстанавливающим дисахаридам можно отнести мальтозу (солодовый сахар), содержащуюся в солоде (в проросших и потом высушенных зернах хлебных злаков).

Мальтоза — дисахарид состава $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Тот факт, что при гидролизе мальтозы образуется только глюкоза, позволяет предположить, что ее молекула состоит из двух одинаковых моносахаридных звеньев. Остатки глюкозы связаны

за счет гликозидного гидроксила одной молекулы и гидроксильной группы при C(4) другой [4, с. 113] (рис. 255).

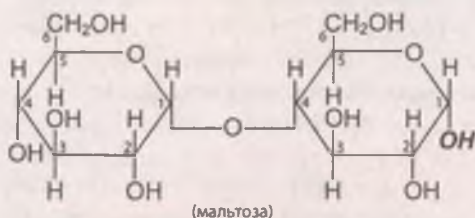


Рис. 255

Физические свойства. Белые кристаллы мальтозы хорошо растворяются в воде, имеют сладкий вкус, но менее сладкий, чем сахара (сахарозы).

Химические свойства. В мальтозе есть свободный гликозидный гидроксил, поэтому присутствует способность к открытию цикла и переходу в альдегидную форму. Мальтоза может реагировать как альдегид, дает реакцию «серебряного зеркала», именно поэтому является восстанавливающим дисахаридом. Мальтоза может вступать в реакции, которые характерны для моносахаридов. Например, она способна образовывать простые и сложные эфиры (см. «Химические свойства моносахаридов») (рис. 256).

Сахароза

Сахароза — дисахарид, имеющий такой же качественный состав, как и мальтоза, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Сахароза образована α , D-глюкозой и β , D-фруктозой. В природе в клетках растений этот дисахарид образуется за счет отщепления молекул воды от гликозидных гидроксидов составляющих его моносахаридов под действием ферментов (рис. 257).

Физические свойства. Сахароза — белое кристаллическое вещество, очень сладкое на вкус. Она хорошо растворяется в воде. Для нее очень характерны реакции по гидроксильным группам.

Химические свойства. Сахароза является невосстанавливающим дисахаридом, так как связь между α , D-глюкозой

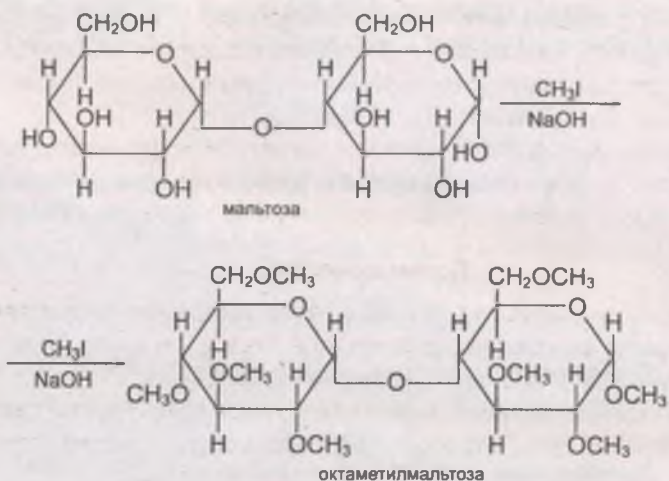


Рис. 256

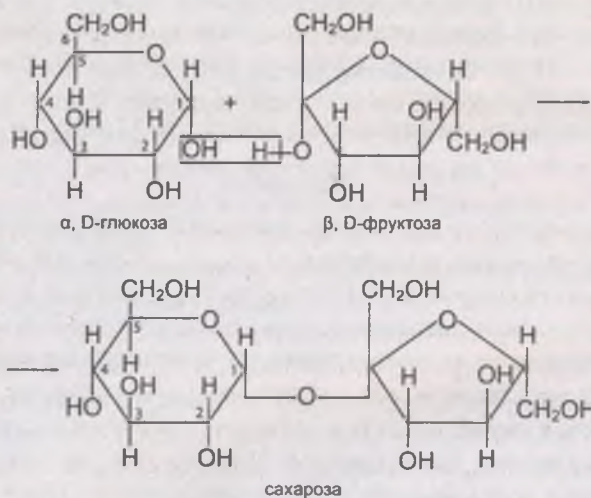


Рис. 257

и β , *D*-фруктозой в ее молекуле образована за счет обоих гликозидных гидроксильных групп. Поскольку сахароза не обладает восстанавливающими свойствами, реакция «серебряного зеркала» невозможна.

Сахароза под действием кислотного или ферментативного гидролиза превращается в моносахариды, которые входят в ее состав.

Полисахариды

Самыми важными из всех полисахаридов являются крахмал и целлюлоза (клетчатка). Они состоят из остатков глюкозы. Общая их формула $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Молекулы полисахаридов образуются при участии гликозидного (при C_1 -атоме) и спиртового (при C_4 -атоме) гидроксильных групп. Образуется (1-4)-гликозидная связь.

Крахмал

Элементарным звеном полимерной цепи крахмала являются остатки α , *D*-глюкозы, он имеет общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$. Исследования показали, что крахмал представляет собой неоднородный продукт, состоящий из двух типов полимерных веществ. На долю растворимой в воде фракции — амилазы — приходится 10–20% массы, оставшиеся 80–90% — это не растворимый в воде амилопектин [4, с. 115].

Крахмал широко распространен в природе, так как является одним из продуктов фотосинтеза. Для различных растений он выступает запасным питательным веществом и содержится, как правило, в плодах, семенах и клубнях. Зерна злаковых растений содержат: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 72%), а клубни картофеля на 24% состоят из крахмала. В природе существует животный крахмал — гликоген, находящийся в печени человека и животных, он также выполняет функцию запасного питательного вещества.

Физические свойства. Крахмал не растворяется в холодной воде. В теплой воде крахмал распадается на две фракции:

- 1) растворимую в теплой воде и состоящую из полисахарида амилозы;
- 2) набухающую в теплой воде (образуется клейстер), состоящую из полисахарида амилопектина.

Химические свойства. Амилоза имеет линейное строение, α , D-глюкопиранозные остатки связаны (1-4)-гликозидными связями. Элементарная ячейка амилозы (крахмала) (рис. 258).

Вся молекула амилопектина построена подобным образом, но имеет в цепи разветвления, что создает пространственную структуру. В тех местах, где происходит разветвление, остатки моносахаридов связаны (1-6)-гликозидными связями. Между этими точками обычно расположены 20-25 глюкозных остатков (рис. 259).

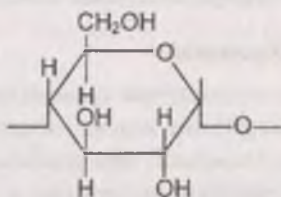
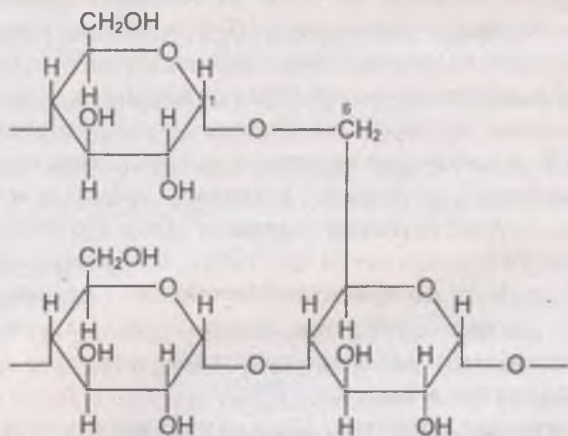


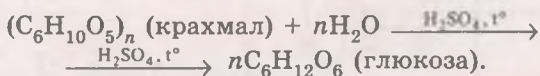
Рис. 258



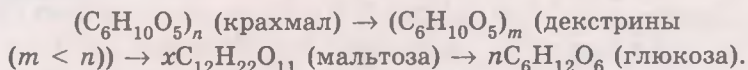
амилопектин

Рис. 259

Крахмал очень легко подвергается гидролизу. Этот процесс проходит при нагревании. Катализатором служит серная кислота. В результате этой реакции происходит образование глюкозы:



Гидролиз может осуществляться ступенчато. В этом случае происходит образование промежуточных продуктов гидролиза:



Качественной реакцией на наличие крахмала является взаимодействие крахмала с йодом. При этой реакции возникает интенсивное синее окрашивание. Это можно проверить следующим образом — на белый хлеб капнуть раствор йода.

Крахмал не имеет реакции «серебряного зеркала».

Применение. Крахмал — это очень ценный пищевой компонент. Все продукты, которые содержат крахмал, необходимо подвергать тепловой обработке, что требуется для более легкого его усвоения организмом. В организме крахмал подвергается гидролизу, продуктом которого является глюкоза.

В пищевой промышленности крахмал используется при производстве колбасных, кондитерских и кулинарных изделий. Также он применяется для получения глюкозы, при изготовлении бумаги, текстильных изделий, клеев, лекарственных средств и т. д.

Целлюлоза (клетчатка)

Целлюлоза — это растительный полисахарид. Ее структурной единицей является *D*-глюкопираноза, звенья которой связаны (1–4)-гликозидными связями. В отличие от крахмала целлюлоза различается β -конфигурацией гликозидных связей между циклами и строго линейным строением (рис. 260).

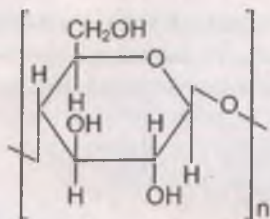


Рис. 260

Относительная молекулярная масса макромолекул колеблется от 250 000 до 1 000 000 и более, это указывает на то, что в молекулах содержится от 1500 и более остатков глюкозы. Степень разветвления молекулы очень мала, линейные участки содержат 100 и более звеньев. По данным электронной микроскопии, эти длинные цепи вытянуты и уложены пучками, причем они удерживаются друг возле друга межмолекулярными водородными связями между многочисленными соседними OH -группами. Эти пучки сплетены подобно веревкам и образуют волокна, различимые глазом. Молекулы целлюлозы нитевидные.

Человек не может переваривать клетчатку в отличие от травоядных животных, так как под действием фермента α -амилазы β -гликозидные связи целлюлозы не гидролизуются, а в пищеварительном тракте человека нет ферментов, способных расщеплять целлюлозу. В небольшом количестве целлюлоза необходима для нормального питания балластным веществом. В организме травоядных существуют ферменты, которые расщепляют целлюлозу. У таких животных клетчатка является основным компонентом пищи.

Химические свойства. Целлюлоза растворяется в реактиве Швейцера, который представляет собой раствор гидроксида меди в аммиаке. Также она растворима в концентрированном растворе хлористого цинка и в концентрированной серной кислоте.

В процессе кислотного гидролиза целлюлоза образует глюкозу.

Целлюлоза — это многоатомный спирт. Ее элементная ячейка состоит из трех гидроксильных групп, поэтому для

целлюлозы очень характерны реакции этерификации (образование сложных эфиров). Практическое значение имеют реакции с азотной кислотой и уксусным ангидридом (рис. 261).

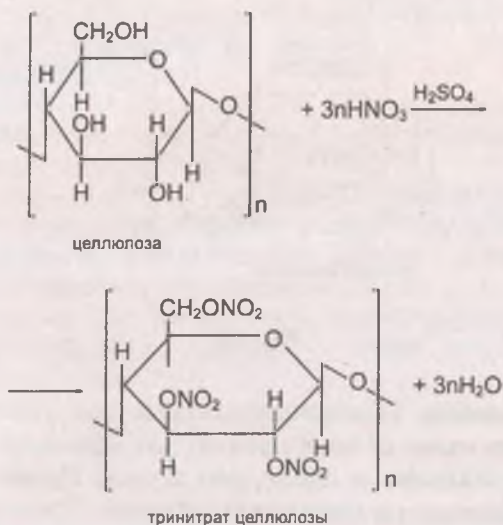


Рис. 261

Пироксилин — тринитрат целлюлозы — полностью этерифицированная клетчатка, которую используют в производстве бездымного пороха и взрывчатых веществ. При недостатке азотной кислоты из целлюлозы получают динитрат, или коллоксилин, который используется в производстве обычного пороха и твердого ракетного топлива.

Если целлюлоза вступает в реакцию с уксусным ангидридом (катализаторами являются уксусная и серная кислоты), то происходит образование триацетилцеллюлозы (рис. 262).

Целлюлоза не имеет восстановительных свойств, поэтому не вступает в реакцию «серебряного зеркала» и является невозстанавливающим полисахаридом.

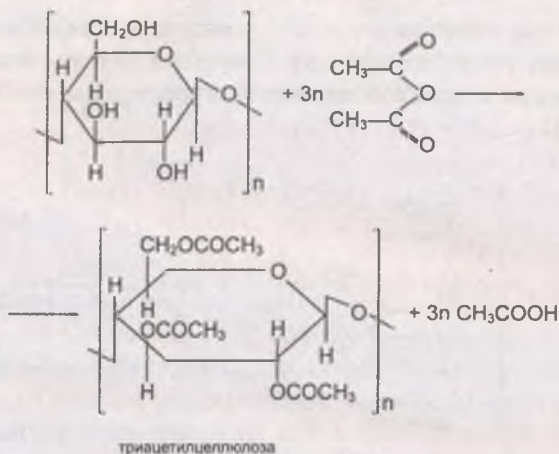


Рис. 262

Применение. Триацетилцеллюлоза (или ацетилцеллюлоза) — это очень ценный продукт для производства негорючей киноплёнки и ацетатного шелка. Процесс производства проводится следующим образом. Триацетат целлюлозы растворяют в смеси дихлорметана и этанола, а образующийся вязкий раствор продавливают через колпачки со множеством мельчайших отверстий 0-фильтра. Тонкие струйки раствора пропускают через шахту, в которой противотоком проходит нагретый воздух. В результате растворитель испаряется, и триацетат целлюлозы образует тонкие длинные нити, из которых изготавливают ткань — ацетатный шелк.

Огромное количество целлюлозы используется для изготовления различной бумаги. Бумага — это очень тонкий слой волокон клетчатки. Его проклеивают и спрессовывают на бумагоделательной машине.

Список литературы

1. Бердоносов С.С. Справочник школьника по общей химии. М.: Аквариум. 1997.
2. Задумина Э.А., Пчелинцева Н.В., Смирнов А.Н. Основные классы органических соединений. Ч. 1. Углеводороды. Саратов, 2003. С. 40.
3. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. Ответы на вопросы. Теория и примеры решения задач. М.: 1-я Федеративная Книготорговая Компания, 1997.
4. Остроумов И.Г., Остроумова Е.Е. Органическая химия для абитуриентов. Саратов: Изд-во СГУ, 2000.
5. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия 8. Неорганическая химия. Смоленск: Просвещение, 1990.
6. Хомченко Г.П. Химия (для подготовительных отделений): учебник. 3-е изд., испр. М.: Высш. шк. 1993.

Оглавление

Раздел I ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	3
Атомно-молекулярное учение	3
Закон сохранения массы веществ (М.В. Ломоносов, 1748 г.; А. Лавуазье, 1789 г.)	8
Расчеты по химическим уравнениям	9
Закон постоянства состава	11
Закон кратных отношений (Д. Дальтон, 1803 г.)	12
Закон объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.)	12
Закон Авогадро (1811 г.)	13
Уравнение Клайперона—Менделеева	14
Планетарная модель строения атома (модель Резерфорда)	15
Глава 2. СТРОЕНИЕ АТОМА	17
Квантовые числа электронов	18
Принципы заполнения орбиталей	20
Полная электронная формула элемента	21
Глава 3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	22
Ковалентная связь	23
Ионная связь	24
Водородная связь	24
Металлическая связь	25
Гибридизация орбиталей	25
Глава 4. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	27
Глава 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	33
Скорость химических реакций	33
Химическое равновесие	37
Глава 6. РАСТВОРЫ	38
Ненасыщенные, насыщенные и перенасыщенные растворы	39
Растворимость	40
Концентрация растворов	41
Способы выражения концентрации растворов	41

Пересчет концентраций растворов из одних единиц в другие	44
Упаривание раствора	45
Концентрирование раствора	46
Смешивание растворов с разными концентрациями	47
Разбавление раствора	48
Глава 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	49
Реакции без и с изменением степени окисления	49
Окисление, восстановление	50
Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов	51
Межмолекулярные окислительно- восстановительные реакции	51
Внутримолекулярные окислительно- восстановительные реакции	52
Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций	53
Типичные реакции окисления-восстановления	54
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя	54
Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя	55
Окислительные свойства азотной кислоты	57
Пероксид водорода в окислительно- восстановительных реакциях	59
Глава 8. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ	59
Механизм электролитической диссоциации ионных веществ	60
Механизм электролитической диссоциации полярных веществ	60
Электролиты и неэлектролиты	61
Степень и константа диссоциации	62
Ионные реакции. Гидролиз	65
Условия необратимости реакций ионного обмена ...	66
Глава 9. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	67
Ряд напряжений	67

Гальванические элементы	68
Электролиз	70
Электролиз раствора хлорида никеля	71
Электролиз раствора йодида калия	72
Электролиз раствора сульфата калия	72
Электролиз раствора сульфата меди при медном аноде	72
Законы электролиза (М. Фарадей)	73

Раздел II НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ	75
Оксиды	75
Пероксиды	77
Гидроксиды	78
Кислоты	79
Соли	82
Глава 2. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	87
Генетический ряд металла	88
Генетический ряд неметалла	89
Генетический ряд амфотерного элемента	89
Глава 3. ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ	90
Водород	90
Вода	92
Пероксид водорода	95
Глава 4. ГАЛОГЕНЫ	96
Общая характеристика	96
Фтор и его соединения	98
Фтор	98
Фтористый водород	98
Хлор и его соединения	99
Хлор	99
Хлористый водород	100
Хлориды металлов	100
Хлорноватистая кислота	101
Хлористая кислота	101
Хлорноватая кислота	102
Хлорная кислота	102

Бром и его соединения	103
Бром	103
Бромистый водород	104
Йод и его соединения	105
Йод	105
Йодистый водород	105
Йодноватая кислота	106
Йодная кислота	106
Глава 5. ПОДГРУППА КИСЛОРОДА	107
Общая характеристика	107
Кислород	107
Озон	109
Сера и ее соединения	110
Сера	110
Сероводород	113
Сульфиды	114
Оксид серы (IV)	115
Оксид серы (VI)	117
Серная кислота	117
Глава 6. ПОДГРУППА АЗОТА	119
Общая характеристика	119
Азот и его соединения	121
Азот	121
Аммиак	122
Соли аммония	124
Оксид азота (I)	125
Оксид азота (II)	125
Оксид азота (III)	126
Оксид азота (IV)	126
Оксид азота (V)	127
Азотистая кислота	127
Азотная кислота	128
Разложение нитратов	130
Фосфор и его соединения	130
Фосфор	130
Фосфин	132
Оксид фосфора (III)	132
Оксид фосфора (V)	133
Метафосфорная кислота	133
Фосфористая кислота	134

Ортофосфорная кислота	134
Фосфорные удобрения	135
Глава 7. ПОДГРУППА УГЛЕРОДА	136
Углерод	136
Оксид углерода (II)	138
Оксид углерода (IV)	139
Угольная кислота и ее соли	140
Кремний	140
Силан	142
Оксид кремния (IV)	142
Кремниевые кислоты	143
Глава 8. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	144
Положение металлов в периодической таблице	144
Виды кристаллических решеток	144
Глава 9. ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ	146
Общая характеристика	146
Пероксид натрия	149
Надпероксид калия	149
Гидроксиды щелочных металлов	150
Глава 10. ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ	150
Общая характеристика	150
Оксиды щелочноземельных металлов	153
Гидроксиды щелочноземельных металлов	154
Глава 11. МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ АЛЮМИНИЯ	154
Общая характеристика	154
Алюминий и его соединения	156
Алюминий	156
Оксид алюминия	157
Гидроксид алюминия	158
Глава 12. ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	158
Общие свойства	158
Подгруппа железа	159
Железо	159
Гидроксид железа (II)	161
Оксид железа (III)	162
Гидроксид железа (III)	162
Кобальт	164
Гидроксид кобальта (II)	164

Никель и его соединения	164
Подгруппа меди	165
Медь и ее соединения	165
Серебро и его соединения	167
Золото и его соединения	168
Подгруппа марганца	168
Марганец и его соединения	169
Подгруппа хрома	172
Хром и его соединения	173
Подгруппа цинка	175
Цинк и его соединения	176
Кадмий и его соединения	177
Ртуть и ее соединения	178

Раздел III ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава 1. ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ	180
--	-----

Глава 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	184
---	-----

Глава 3. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ХАРАКТЕРУ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ	187
--	-----

Глава 4. УГЛЕВОДОРОДЫ	189
Предельные (насыщенные) углеводороды	190
Алканы	190
Циклоалканы (циклопарафины)	198
Цис-транс-изомерия в циклических соединениях ..	200
Циклобутан, циклопентан и их конформации	201
Циклогексан и его конформации	202
Непредельные углеводороды	206
Алкены	206
Диеновые углеводороды (алкадиены)	216
Натуральный и синтетический каучуки	220
Ацетиленовые углеводороды (алкины)	223

Глава 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	228
Строение бензола	228

Глава 6. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	242
Спирты	242
Одноатомные спирты	243
Многоатомные спирты	249
Фенолы	251
Карбоновые кислоты	255
Жиры	262
Карбонильные соединения	264
Альдегиды	265
Кетоны	274
Глава 7. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ	278
Амины	278
Аминокислоты	284
Глава 8. ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ	289
Глава 9. УГЛЕВОДЫ	292
Моносахариды	293
Дисахариды	302
Мальтоза	302
Сахароза	303
Полисахариды	305
Крахмал	305
Целлюлоза (клетчатка)	307
Список литературы	311

Учебное издание

Лариса Сергеевна КОВАЦЕНКО

Химия за 24 часа

Ответственный редактор *Н. Казакова*

Технический редактор *Г. Логвинова*

Редактор *Е. Василенко*

Корректор *И. Фетисова*

Художники *К. Бескровная, Е. Шишкина*

Макет обложки: *М. Сафиуллина*

Компьютерная верстка: *Л. Никитина*

Сдано в набор 01.03.2009 г.

Подписано в печать 01.05.2009 г.

Формат 84x108 $\frac{1}{32}$. Бумага типогр. № 2.

Гарнитура «Школьная». Тираж 3 000. Заказ № 14.

ООО «Феникс»

344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80.

e-mail: kazakova-fenix@mail.ru, kazakova_nv@aaaanet.ru.

Тел.: (863) 261-89-60, тел./факс (863) 261-89-50

Отпечатано с готовых диапозитивов в ЗАО «Книга»

344019, г. Ростов-на-Дону, ул. Советская, 57.

Качество печати соответствует предоставленным диапозитивам.

ООО «Феникс»

344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80.
Тел.: (863) 261-89-53; www.phoenixrostov.ru

Региональные представительства:

Москва

17-й Проезд Марьиной рощи, д.1
(метро «Тимирязевская»)
тел.: (495) 618-03-34;

e-mail: fenix-m@yandex.ru

Директор: Моисеенко Сергей Николаевич

Шоссе Фрезер, 17,

район метро «Авиамоторная»

тел.: (495) 517-32-95;

тел/факс: (495) 789-83-17

e-mail: mosfen@pochta.ru, mosfen@bk.ru

Директор: Мячин Виталий Васильевич

Торговый Дом «КноРус»

ул. Б. Перемышльская, 46.

Тел.: (495) 680-02-07, 680-72-54, 680-91-06, 680-92-13; e-mail: phoenix@knorus.ru

Тарасова Стелла Борисовна

Санкт-Петербург

198096, г. Санкт-Петербург,

ул. Кронштадтская, 11, офис 17

тел.: (812) 335-34-84;

e-mail: fnx.spb@mail.ru

Директор: Стрельникова

Оксана Борисовна

Екатеринбург

620085, г. Екатеринбург,

ул. Сухоложская, д. 8

тел.: (343) 297-25-75;

e-mail: fenixkniga@mail.ru

Директор: Кутянина Олеся Сергеевна

Челябинск

ООО «Интер-сервис ЛТД»,

454007, г. Челябинск,

ул. Артиллерийская, д. 124

тел.: (351) 247-74-13;

e-mail: zakup@intser.ru

Менеджер: Шарманова Любовь

Новосибирск

ООО «ТОП-Книга»,

г. Новосибирск, ул. Арбузова, 1/1

тел.: (3832) 36-10-28, доб. 1438;

e-mail: phoenix@top-kniga.ru

Менеджер: Михайлова

Наталья Валерьевна

Украина

ООО ИКЦ «Кредо»,

г. Донецк, ул. Куйбышева, 131

тел.: +38 (8062) 345-63-08, 348-37-91,

348-37-92, 345-36-52,

339-60-85, 348-37-86;

e-mail: moiseenko@skif.net

Моисеенко Владимир Вячеславович

Нижний Новгород

(Верхнее Поволжье)

Нижний Новгород,

Мещерский Бульвар 5, кв. 238

тел./факс: (8312) 77-48-70;

e-mail: fenixn@rambler.ru

Директор: Коцуба

Вячеслав Вячеславович

Самара (Нижнее Поволжье)

Самара, ул. Товарная 7 «Е»

(территория базы «Учебник»)

тел.: (846)-951-24-76;

e-mail: fenixma@mail.ru

Директор: Митрохин

Андрей Михайлович

Вы можете получить книги издательства «Феникс» по почте, сделав заказ:
344082 г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский 80, издательство «Феникс», «Книга-почтой»,
Лоза Игорю Викторовичу, тел. 8-909-4406421, e-mail: tvoyakniga@mail.ru; www.shop50.ru

ISBN 978-5-222-15450-2



9 785222 154502

