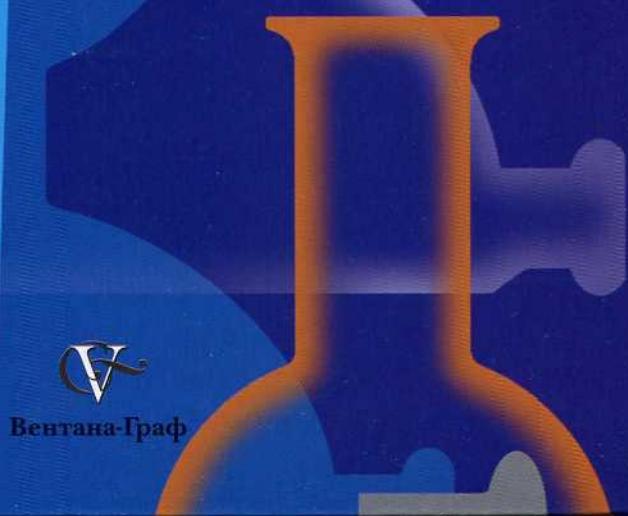


1	He	2
1s ¹	4,002602±2	1s ²
ГЕ		
9	Ne	2
1s ² 2s ² p ⁵	20,179 ± 1	2s ²
2	НЕОН	
17	Ar	18
3s ² 3p ⁵	39,948 ± 1	3s ² 3p ⁶
2	АР	2
Mn	(26) Fe	26
54,9380 ± 1	55,847 ± 3	
АРГАНЕЦ	ЖЕЛЕЗО	
35	Kr	36
7 4s ² 4p ⁵	83,80 ± 1	8 4s ² 4p ⁶
18 2		2
КРИПТОН		
Tc	(44) Ru	44
15 97,9072	101,07 ± 2	18 2
ХНЕЦИЙ	РУТЕНИЙ	
53	Xe	54
7 5s ² 5p ⁵	131,29 ± 3	8 5s ² 5p ⁶
18 2		2
КСЕНОН		
Re	(76) Os	76
2 186,2071	190,2 ± 1	14 2
РЕНИЙ	ОСМИЙ	
85	Rn	86
7 6s ² 6p ⁵	222,0176	8 6s ² 6p ⁶
18 2		2
РАДОН		
Bh	108	Hs
14 [262]	32	32
БОРИЙ	18 2	18 [265]
	6d ⁶ 7s ²	6d ⁶ 7s ²
*ЛАНТАНОИДЫ		
64	Tb	65
2 1f ⁷ 5d ¹ 6s ²	158,9254 ± 1	2 4f ⁹ 6s ²
9 8 ИЙ		8 2
	ТЕРБИЙ	
** АКТИНОИДЫ		
96	Bk	97
2 9 25 18 2		2 9 26

Химия

9



Н.Е. Кузнецова

И.М. Титова

Н.Н. Гара

Химия

Учебник
для
учащихся

9

класса
общеобразовательных
учреждений

Под редакцией
проф. Н.Е. Кузнецовой

Издание четвёртое, переработанное

Рекомендовано Министерством
образования и науки
Российской Федерации



Москва
Издательский центр
«Вентана-Граф»
2012

ББК 24я72

К89

Учебник включён в федеральный перечень

Авторы:

Кузнецова Н.Е., Титова И.М., Гара Н.Н.

Химия : 9 класс : учебник для учащихся общеобразовательных учреждений / Н.Е. Кузнецова, И.М. Титова, Н.Н. Гара ; под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. – 4-е изд., перераб. – М. : Вентана-Граф, 2012. – 288 с. : ил.

ISBN 978-5-360-03595-4

Предлагаемый учебник предназначен для учащихся общеобразовательных учреждений всех видов. Информация, способствующая расширению знаний, отмечена знаками ■, (*) и выделена шрифтом, отличным от основного.

Учебник включает достаточное для предусмотренного обязательным минимумом изучения предмета количество лабораторных опытов, творческих заданий, задач расчётного и экспериментального характера, проблемных вопросов. Все задания дифференцированы.

Параграфы, отмеченные знаком (*), не обязательны для изучения в обычных классах основной школы и предназначены для использования в предпрофильных классах и профессиональных начальных и средних учебных заведениях, использующих наши учебники.

Соответствует федеральному компоненту государственных образовательных стандартов основного общего образования (2004 г.).

ББК 24я72

Условные обозначения



Вопросы, над которыми полезно подумать, собираясь на очередной урок химии



Химический опыт



Простые вопросы, для ответа на них необходимо внимательно прочитать текст учебника



Вопросы и задания посложнее



Наиболее трудные задания



Творческие задания

© Коллектив авторов, 2001

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2001

© Коллектив авторов, 2008, с изменениями

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2008, с изменениями

ISBN 978-5-360-03595-4

Предисловие

Дорогие друзья!

В 8 классе вы приступили к изучению основ удивительной науки – химии. Вы узнали, что эта наука изучает превращения веществ, сопровождающиеся изменением их состава и (или) строения. Опираясь на наблюдения и эксперимент, вы познакомились с различными веществами и их свойствами, с химическими реакциями (превращением одних веществ в другие), с языком химической науки. Усвоив электронную теорию строения веществ и один из основных законов естествознания – периодический закон в виде периодической системы химических элементов, вы, наверное, осознали большую роль этих теоретических знаний в обобщении, объяснении и предсказании природных явлений.

В 9 классе вы продолжите систематическое изучение основ химии: глубже и конкретнее рассмотрите свойства групп химических элементов, изучите их соединения, а также характерные для этих соединений химические реакции. Хорошо усвоенные знания об этих химических объектах послужат фундаментом для изучения основ химической технологии – науки о промышленных способах получения важных для человека веществ и материалов. Ведущую роль при этом будут играть теоретические знания, которые в 9 классе пополняются теорией электролитической диссоциации, закономерностями протекания химических реакций, системой технологических понятий.

Помимо собственно химического содержания курс химии включает экологические и исторические сведения, а также знания, необходимые в повседневной жизни. Они помогут вам понять значение химии в жизни каждого человека, в сохранении его здоровья, окружающей среды, в создании материальных благ.

Настоящий учебник обеспечивает два уровня знаний и умений: обязательный для всех учащихся (базовый) и повышенный – для тех, кто изучает предмет углубленно.

Учебный материал, способствующий углублению и расширению знаний, дан другим шрифтом, отличным от основного. Кроме того, для наиболее любознательных учащихся, желающих углубить свои знания по отдельным вопросам, в некоторые главы учебника включен дополнительный материал исторического, экологического и прикладного характера.

Систематизации знаний способствуют обобщающие выводы к главам и некоторым параграфам, выделение основных понятий, которые должны быть усвоены, классификационные схемы, сравнительные и обобщающие таблицы. Глубоко и основательно усвоить учебный материал помогут также рисунки и описания демонстрационных и лабораторных опытов, практических работ. В начале каждого параграфа содержатся вопросы, направленные на актуализацию ранее изученного материала, являющиеся базой для изучения нового материала.

Однако никакой учебник не обеспечит качественного усвоения знаний без вашей активной самостоятельной работы. Для ее организации в каждый параграф

граф учебника включены проблемные вопросы. Описание лабораторных опытов дано в виде руководств к выполнению экспериментов. Для решения химических задач и описания веществ предложены планы – характеристики химических объектов и алгоритмы действий. В конце параграфов выделены основные понятия, которые должны быть хорошо усвоены.

В каждый параграф включена серия заданий, содержащих комплексные межпредметные проблемы разного уровня сложности, и задания творческого характера. Они помогут вам реализовать ваш творческий потенциал, развить интерес к химии, к практическому применению полученных знаний.

Авторы учебника искренне желают вам успешной учебы!

Раздел I

Теоретические основы химии

Глава 1

Химические реакции и закономерности их протекания

В курсе химии 8 класса вы познакомились с различными химическими реакциями, их классификациями и уравнениями, а также законами, которым они подчиняются. Цель изучения химических реакций на данном этапе – продолжить накопление знаний о них, о закономерностях их протекания, чтобы активно использовать эти знания для самостоятельного объяснения и предсказания реакций электролитов, металлов и неметаллов, для раскрытия химизма изучаемых производств. Для этого важным является выяснение вопросов: почему и как происходят химические реакции?

§ 1. Энергетика химических реакций

■ Дайте определение понятия «химическая реакция».

Запишите уравнение реакции оксида кальция с водой, дайте ее характеристику.

Как объяснить на примере химических реакций закон сохранения массы веществ?

В природе постоянно происходят различные явления (физические, химические, геологические, биологические и др.). Их изучением занимаются естественные науки. Химические явления (реакции) изучает наука химия, поэтому химические реакции – важнейший объект ее познания. Химические реакции всегда непосредственно связаны с веществами, с которыми они происходят. Взаимосвязь веществ и химических реакций отражена в определении химии.

Химия – наука, изучающая вещества, их превращения, а также способы управления этими превращениями.

■ Мы живем в мире химических превращений веществ, протекающих в недрах и на поверхности Земли, в океане, в атмосфере и стратосфере. Множество реакций осуществляется в двигателях внутреннего сгорания, в топках, в производственных аппаратах, в клетках живых организмов, в окружающей нас живой и неживой природе. Одни реакции протекают чрезвычайно быстро (сгорание пороха, взаимодействие водорода и кислорода со взрывом в эвдиометре), другие реакции, наоборот, протекают

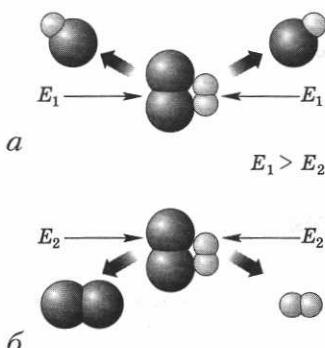


Рис. 1. Возможные варианты столкновения молекул:
а – столкновение, приводящее к химическому взаимодействию;
б – соударение, не приводящее к химической реакции

Выясним условия, необходимые для возникновения реакций. Каждое вещество как химическая система обладает внутренней энергией. Она включает в себя кинетическую энергию образующих ее частиц (молекул, атомов, ионов) и потенциальную энергию их возможных взаимодействий между собой. Чтобы произошла реакция между веществами-реагентами, их взаимодействующие частицы должны столкнуться и, кроме этого, обладать достаточной энергией для преодоления некоторого энергетического барьера, мешающего им вступить во взаимодействие.

■ Далеко не каждое столкновение молекул приводит к их взаимодействию, а только незначительное их число, так называемые активные столкновения (рис. 1, а). Подавляющее число соударений молекул не приводят к образованию новых веществ и напоминают соударение «упругих шаров»: молекулы сталкиваются и разлетаются, не прореагировав друг с другом (рис. 1, б). С ростом температуры, например при подогревании реагирующих веществ, число активных соударений возрастает. К реакции приводит столкновение только тех молекул или других частиц, у которых запас энергии достаточен для взаимодействия, для преодоления энергетического барьера. Большинство веществ достаточно устойчивы, иначе они не могли бы существовать. Для того чтобы произошло взаимодействие, должен произойти разрыв химических связей между частицами в исходных веществах. При этом образуются временные непрочные, менее устойчивые, чем реагенты и продукты реакции, соединения. Их называют **активированными комплексами (АК)**.

Минимальная энергия, которой должны обладать молекулы (или другие частицы вещества), чтобы их столкновение привело к взаимодействию и образованию новых веществ, называется **энергией активации**.

медленно (взаимодействие оксида кремния (IV) и воды с горными породами). Многие из реакций человек может наблюдать непосредственно и контролировать их осуществление, но еще больше таких, ход которых проследить весьма сложно (реакции, протекающие в живых организмах, в живой и неживой природе). Неисчислимо многообразие химических реакций, как известных, так и еще неизученных, но по мере развития науки и методов научного исследования расширяются и углубляются знания о химических реакциях.

Суть химической реакции заключена в превращении исходных веществ (реагентов) в продукты реакции.

Проблема. Всегда ли между веществами происходят химические реакции? Какие условия необходимы для их возникновения и проекции?

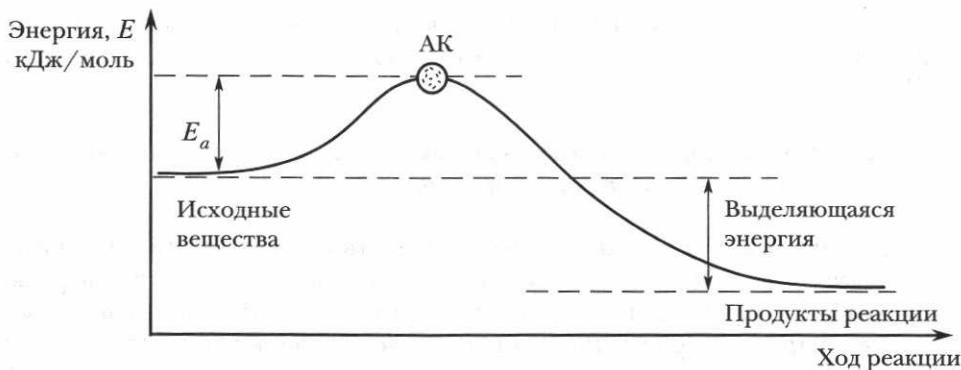


Рис. 2. Энергетическая кривая химической реакции

Энергия активации представляет собой разность между высокой потенциальной энергией АК и низкой потенциальной энергией исходных веществ: $E_a = E_{\text{АК}} - E_{\text{исх.в-в}}$ (рис. 2).

Итак, осуществление реакции зависит от природы веществ-реагентов (в том числе их внутренней энергии), условий возникновения и протекания реакции и внешних факторов. Рассмотрим это на примере реакции железа с серой.



Демонстрационный опыт. Взаимодействие серы с железом. Приготовим смесь из 7 г железа и 4 г серы. Убедимся, что железо и сера сохраняют в смеси свои свойства (железо намагничивается, сера не тонет в воде). Нагреем часть смеси. Через некоторое время смесь загорается со вспышкой. Мы наблюдаем признаки реакции: выделение света и тепла. Образовалось новое вещество с новыми свойствами (оно не намагничивается магнитом и тонет в воде). Это вещество — сульфид железа FeS.

Из опыта следует, что условиями начала реакции послужили:

- измельчение и соприкосновение веществ-реагентов (железа и серы);
- предварительное нагревание их смеси.

Итак, для возникновения реакции необходимо:

1. Столкновение молекул (или других частиц) веществ-реагентов, обладающих необходимым запасом энергии.

2. Создание условий для протекания реакции.

Характерной особенностью и признаком химических реакций является то, что они сопровождаются выделением или поглощением энергии.

Энергия химических реакций называется химической энергией.

Из курса физики вы знаете взаимопревращения разных видов энергии.

Чаще всего химические реакции сопровождаются превращением химической энергии в тепловую энергию, и, наоборот, тепловая энергия и другие ее

виды превращаются в химическую энергию. В 8 классе вы знакомились с классификацией реакций по энергетическому признаку (учебник химии для 8 класса, § 17).

? Вспомните, какие реакции называются экзотермическими и эндотермическими. Приведите примеры таких реакций.

Следует иметь в виду, что одно и то же вещество может участвовать и в *экзотермических*, и в *эндотермических процессах*. Известно, что многие реакции в одних условиях протекают с выделением, в других – в обратном направлении, т. е. с поглощением энергии. Так, при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ водород с кислородом реагируют со взрывом и с выделением большого количества теплоты, образуя воду. При $4000\text{ }^{\circ}\text{C}$, наоборот, водяные пары разлагаются на водород и кислород с поглощением энергии.

Важнейшей характеристикой химической реакции является ее *тепловой эффект*. Напомним, что это то количество теплоты, которое выделяется или поглощается во время реакции.

Протекание химических реакций связано с разрывом химических связей в веществах-реагентах и образованием новых химических связей в продуктах реакции.

Итак, тепловой эффект реакции определяется разностью энергии образующихся связей и тех, которые претерпели разрыв. Он обозначается буквой *Q* и выражается в кДж/моль. Однако в некоторых книгах и учебниках теплота представлена в калориях и килокалориях (ккал). В современной медицинской и популярной литературе, касающейся питания, используются именно эти единицы теплоты и калорийности пищи. Для измерения количества энергии, высвобождаемой или поглощаемой в результате химической реакции, используются *калориметры*, представляющие теплоизолированные сосуды (с калориметрами вы знакомы из курса физики).

Итак, тепловой эффект реакции равен разности между теплотой образования (энергией связи) продуктов реакции и исходных веществ. Чем больше тепла выделяется при образовании соединения, например MgO, полученного горением магния на воздухе, тем оно устойчивее, и, наоборот, соединения, при образовании которых энергия поглощается, малоустойчивы (NO и др.). Изменение и расчеты тепловых эффектов позволяют составить правильное представление об энергетической ценности реакции, возможном ее направлении и взаимоотношениях ее внутренних этапов. Уравнение реакции, в котором обозначен тепловой эффект, называется *термохимическим уравнением*.

Задание. Запишите термохимические уравнения приведенных выше экзотермических и эндотермических реакций.

Обобщим сведения о тепловом эффекте реакции, изучив схему (рис. 3).

Тепловой эффект реакции зависит только от состояния исходных веществ и конечных продуктов реакции, но не зависит от пути перехода реагентов в продукты, т. е. от промежуточных этапов реакции (закон Гесса).

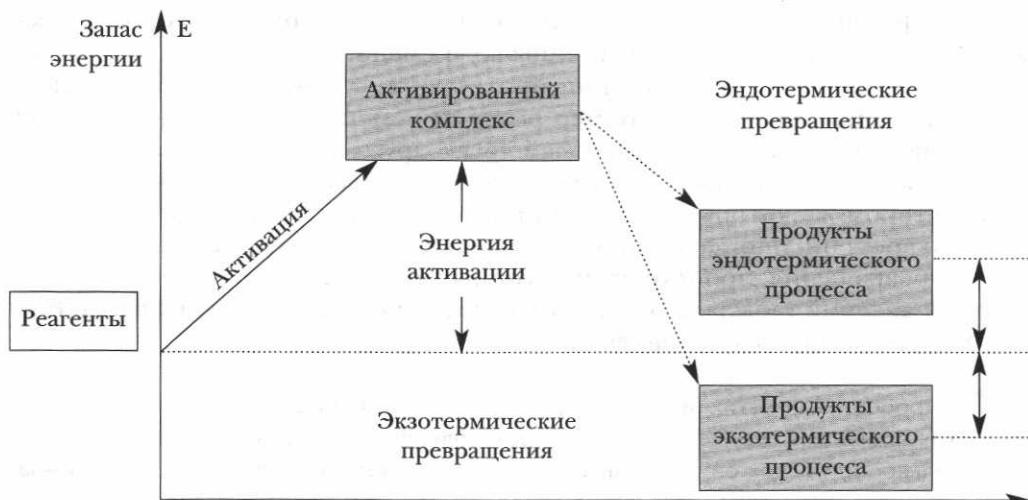


Рис. 3. Зависимость направления химической реакции от запаса энергии веществ

Основные понятия. Энергия активации • Активированные комплексы • Тепловой эффект • Термохимические уравнения

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что представляет собой внутренняя энергия вещества?
- ▲ 2. Что такое энергия активации, какова ее роль в возникновении реакций?
- 3. Предложите возможные варианты изменения условий протекания реакций, влияющие на снижение энергетического барьера.
- 4. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения аммиака в кислороде с образованием молекулярного азота и воды, зная энергии связей веществ, участвующих в реакциях: $\text{NH}_3 - 1161$, $\text{O}_2 - 492$, $\text{N}_2 - 942$, $\text{H}_2\text{O} - 919$ кДж/моль.

§ 2¹. Скорость химической реакции

В процессе обучения химии вы неоднократно наблюдали, что реакции протекают неодинаково: одни — быстро, другие — медленно, т. е. идут с разной скоростью.



Приведите примеры реакций, протекающих с разной скоростью.

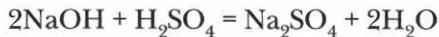
¹ Материал этого параграфа может быть использован для предпрофильного обучения.

Понятие «скорость» вам хорошо известно из курса физики. Скорость показывает изменения какой-либо величины во времени.

Действительно, разные реакции протекают по-разному. Многие реакции протекают очень быстро, например реакции обмена между растворами кислот и оснований или некоторых солей друг с другом. Мгновенно происходят реакции, которые сопровождаются взрывом, например взаимодействие водорода с фтором. Некоторые же реакции осуществляются в течение более длительного времени, иногда нескольких часов или лет. Примером таких реакций служат превращения, происходящие в горных породах под воздействием атмосферных явлений (дождя, ветра и др.). С разной скоростью протекают и биохимические процессы в организмах.

■ Скорость химических реакций — один из решающих параметров протекания химических процессов, осуществляемых в промышленности, в научно-производственной деятельности, так как он определяет производительность и эффективность производства. Даже в том случае, если химизм переработки сырья прост, но время, затраченное на получение продукта значительно, такой процесс не рентабелен. Как определить скорость химической реакции?

Подумаем вместе: в реакцию вступают разные вещества и в разном состоянии: твердом, жидким, газообразном. Обратимся к известным вам реакциям обмена, протекающим в растворе, например к реакции нейтрализации:



Очевидно, что по мере протекания химической реакции исходные вещества (гидроксид натрия и серная кислота) расходуются, следовательно, с течением времени будет уменьшаться их концентрация, а концентрация образующихся веществ (сульфата натрия и воды) будет увеличиваться.

Это обусловлено тем, что в начале реакции концентрация реагентов наибольшая, а следовательно, наибольшая вероятность и соударений частиц реагирующих веществ. По мере того как исходные вещества превращаются в продукты реакции, концентрация этих веществ уменьшается. Вместе с этим уменьшается и вероятность столкновения молекул (или других частиц, например ионов).

| Скорость химической реакции измеряется изменением концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

Если при постоянной температуре и объеме концентрация одного из реагирующих веществ уменьшилась от c_1 до c_2 за промежуток времени от t_1 до t_2 , то в соответствии с определением скорость реакции за этот промежуток времени равна:

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

Для реакций, протекающих в растворах, концентрации реагентов выражаются в молях на 1 л (моль/л), а скорость реакции в молях на 1 л за 1 с (моль/л · с).

Скорость химических реакций зависит от многих факторов. Важнейшие из них:

- 1) природа реагирующих веществ и степень их измельчения (для твердых веществ);
- 2) концентрация реагентов;
- 3) температура;
- 4) катализаторы.

На реакции газообразных веществ оказывает влияние давление, так как с изменением давления изменяется их концентрация. Чем выше давление, тем меньше объем смеси газов, а следовательно, больше концентрация веществ в этом уменьшенном объеме.

Рассмотрим влияние указанных выше факторов на скорость химической реакции.

■ **Природа реагирующих веществ** (строение, внутренняя энергия, химические свойства и др.) оказывает решающее влияние на скорость реакции. Обратимся к известным уже вам галогенам. Вы знаете, что фтор реагирует с водородом уже при комнатной температуре чрезвычайно энергично, со взрывом, реакция же брома с водородом идет значительно медленнее даже при нагревании, поскольку химическое средство водорода к фтору значительно больше, чем к брому. Это говорит о разной реакционной способности фтора и брома по отношению к водороду.

Реакционная способность веществ характеризуется их природой. Но о реакционной способности веществ — участников реакции судят по величине скорости ее протекания. Чем больше **концентрация** вступающих в реакцию веществ, тем чаще столкновение их молекул или других частиц во время их неупорядоченного движения в растворе или газах. Степень измельчения реагентов также влияет на скорость реакции. Твердые вещества быстрее реагируют в мелкораздробленном состоянии, и реакции с их участием протекают быстрее.

Температура также оказывает влияние на скорость химических реакций: с ее повышением скорость реакции, как правило, возрастает, так как возрастает скорость движения частиц.

Экспериментально доказано, что при повышении температуры на $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость увеличивается в 2–4 раза (если принять, что при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции = 1).

Однако при дальнейшем повышении температуры скорость реакции резко возрастает, например при увеличении температуры до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость некой реакции увеличивается в 8 раз, а при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличивается более чем в тысячу раз. Этим объясняется роль нагревания веществ для начала и ускорения хода реакции. Вы неоднократно убеждались в этом при наблюдении или самостоятельном проведении опытов (подогревание смеси серы с железом приводит к их бурной реакции, нагревание пробирки с цинком и с раствором соляной кислоты значительно ускоряет их реакцию и др.). Убедимся во влиянии перечисленных факторов на скорость реакции, проделав лабораторные опыты.

Опыт 1. В две пробирки нальем (не более $\frac{1}{2}$) раствор HCl (1:2). Осторожно опустим в них по кусочку металлов разной природы: цинка и магния. Что наблюдаете?

Опыт 2. В две пробирки, наклонив их, опустим по кусочку одного и того же металла — цинка — и осторожно прильем растворы серной кислоты: в первую пробирку H_2SO_4 1:5, а во вторую — 1:10. В какой из них реакция идет быстрее?

Опыт 3. В две пробирки с одинаковыми растворами соляной кислоты (1:2) добавим: в первую пробирку — гранулу цинка, а во вторую пробирку осторожно поместим цинковую пыль. Что наблюдаете?

Опыт 4. В две пробирки с одинаковым раствором серной кислоты (1:10) добавим по грануле цинка. Одну из пробирок нагреем. Различается ли их скорость реакции? При изучении способов получения кислорода в лаборатории в 8 классе вы уже познакомились с катализаторами.

Катализаторы — это вещества, изменяющие скорость химической реакции, но сами в этом процессе не расходуются и не входят в состав продуктов реакции.

Многие катализаторы *ускоряют* реакцию (например, диоксид марганца — MnO_2 в реакции разложения перманганата калия KMnO_4). Роль катализатора, вызывающего ускорение реакции, в том, что он снижает энергию активации, а следовательно, и энергетический барьер.

Но есть и такие катализаторы, которые *замедляют* ход реакции, например органическое вещество формальдегид, замедляющий коррозию металлов. Такие вещества называют *ингибиторами*.

Химические реакции, протекающие в присутствии катализатора, называются **катализитическими**, а изменение скорости реакции под действием катализатора называется **катализом**.

■ Катализ в зависимости от агрегатного состояния реагирующих веществ бывает:

а) гомогенный (когда катализатор и реагирующие вещества находятся в одном и том же агрегатном состоянии — жидким или газообразном);

б) гетерогенный (когда реагирующие вещества находятся в одном состоянии, а катализатор — в другом, чаще всего он бывает твердым, а реагирующие вещества — в жидким или газообразном состоянии).

Опыт 5. На дно небольшого стакана нальем 3%-ный раствор перекиси водорода. Что наблюдаете? Добавим в раствор H_2O_2 немного черного порошка MnO_2 , а в стакан внесем тлеющую лучинку. Что наблюдаете? Сделайте выводы на основе опыта.

Большинство реакций идут в двух направлениях: в прямом \rightarrow и обратном \leftarrow , т. е. являются *обратимыми*. Уравнения таких реакций записываются со знаком обратимости.

Обратимыми называются такие реакции, которые протекают при данных условиях (t и др.) одновременно в двух противоположных направлениях — прямом и обратном.

В обратимых реакциях с течением времени скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной увеличивается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ, расходуемых на образование продуктов реакции. Наоборот, в обратной реакции, которая вначале имела минимальную скорость, по мере увеличения концентрации продуктов реакции скорость увеличивается.

Наконец, наступает такой момент, когда $v_{\text{пр.}} = v_{\text{обр.}}$. Такое состояние обратимого процесса называют **химическим равновесием**.

■ Химическое равновесие является динамическим (подвижным). Реакция при этом не прекращается и идет в обоих направлениях, но концентрации исходных веществ и продуктов реакции остаются неизменными. За единицу времени образуется такое же количество молекул продуктов реакции, сколько их превращается в исходные вещества. При данных условиях (постоянных t , p и др.) такое равновесие может сохраняться неопределенно долгое время. Для смещения химического равновесия, например в сторону образования продуктов реакции, надо изменить условия. На смещение равновесия влияют те же факторы, что и на скорость химических реакций: увеличение или уменьшение концентрации исходных веществ; повышение или понижение давления (для реакций газообразных веществ); нагревание или охлаждение — изменение температуры. Катализатор не оказывает влияния на смещение равновесия, так как одинаково влияет как на прямую, так и на обратную реакцию.

Основные понятия. Скорость химической реакции • Зависимость скорости реакции от некоторых факторов • Катализаторы • Каталит • Химическое равновесие

Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое скорость химической реакции и в каких единицах она измеряется?
- ▲ 2. Назовите факторы, изменяющие скорость химической реакции, приведите примеры, показывающие их влияние на скорость реакций.
- ▲ 3. Какие вещества называют катализаторами, что такое катализ и какие виды катализа вам известны?
- 4. Приведите примеры каталитических реакций и дайте объяснение изменению скорости реакций под их влиянием.
- 5. Приведите примеры каталитических реакций, используемых в быту и технике, происходящих в живом организме, и дайте их описание. Назовите вещества, выполняющие в них роль катализаторов (ингибиторов).

Выводы

1. Возникновение и протекание химической реакции находится в зависимости от природы реагентов (их строения, внутренней энергии, реакционной способности и др.), от энергии активации их частиц.
2. Важной энергетической характеристикой химической реакции является тепловой эффект реакции (Q). По этому признаку реакции делят на: а) экзотермические (протекающие с выделением энергии); б) эндотермические (протекающие с поглощением энергии).
3. Важным параметром и показателем химической реакции и реакционной способности реагентов служит скорость химической реакции. Она определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.
4. На скорость химической реакции влияют многие факторы. Важнейшие из них: природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, катализаторы.
5. Многие реакции, используемые в лабораториях, на производстве, в быту и протекающие в живом организме, являются каталитическими, т. е. идут в присутствии катализаторов. Катализаторы – вещества, изменяющие скорость реакции, но остающиеся в конце ее неизменными. Изменение скорости под действием катализаторов называется катализом.
6. Зависимости скорости реакций от этих факторов относят к закономерностям протекания химических реакций, так как они отражают в себе их отношения и причинно-следственные связи. Важная функция закономерностей – прогнозирование, предсказывание возможностей и условий протекания реакций.
7. Общая закономерность протекания реакций: зависимость протекания реакций от природы взаимодействующих веществ и внешних факторов.

Энергетика и пища. Калорийность жиров, белков и углеводов

(Дополнительный материал к главе 1)

В живых организмах протекает множество реакций. В организме человека происходят процессы обмена веществ с присущей им энергетикой. Наиболее необходимыми веществами для существования и жизнедеятельности человека являются **белки, жиры и углеводы**. Белки, жиры и углеводы являются как строительным материалом, из которых состоят клетки тела, так и основным источником энергии в любом организме.

Источником поступления белков, жиров и углеводов в организм человека является пища. Поступление через пищу белков, жиров и углеводов, а также витаминов и минераль-

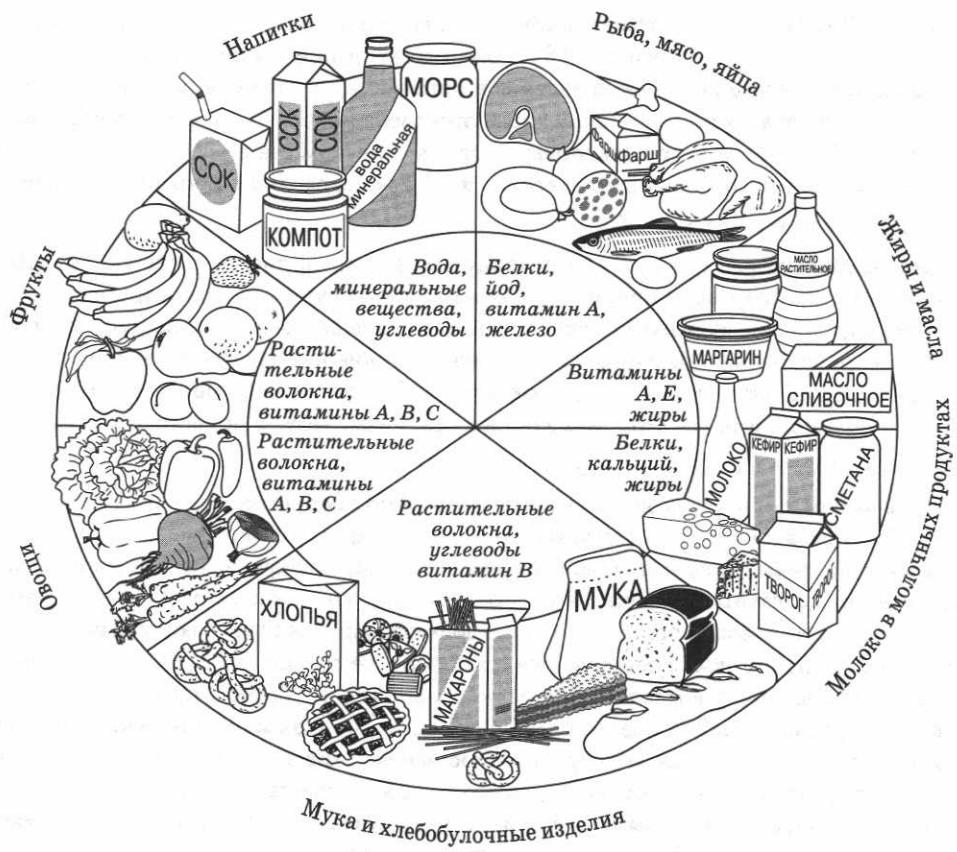


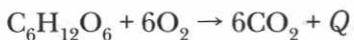
Рис. 4. Продукты, необходимые человеку для сбалансированного питания

ных ее компонентов должно быть постоянным и соответствовать потребностям организма. Поэтому ежедневное меню любого человека должно быть сбалансировано не только по количеству поглощаемой пищи, но и по ее составу и калорийности (рис. 4).

Большая часть энергии, в которой нуждается наш организм, поступает из жиров и углеводов пищи за счет их окисления или «сгорания». Эта энергия обеспечивается теплотворной способностью или калорийностью пищи (табл. 1).

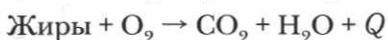
Углеводы попадают в организм человека со многими продуктами питания, прежде всего с сахарами. Их также много в составе конфет, булочек, макаронных изделий и других углеводистых продуктов (средняя калорийность углеводов высокая и составляет 17 кДж/г). В организме человека они разлагаются до глюкозы $C_6H_{12}O_6$. В чистом виде глюкоза содержится в сладких ягодах и фруктах, ее много в ягодах винограда, а потому ее часто называют виноградным сахаром. Она также входит в состав меда. Глюкоза хорошо растворима не только в воде, но и в крови, поэтому ее часто называют кровяным сахаром, содержание которого периодически измеряется у каждого человека. Глюкоза содержится не только в крови, но и в лимфе и мышцах. В крови человека ее нормальное содержание составляет

0,8–0,12 %. В крови людей, больных диабетом, содержание сахара (точнее глюкозы) в крови повышенное, может превысить 0,18 %, она может быть и в моче. Повышенный сахар крови вызывает многие негативные явления в организме, а потому в питании диабетиков количество углеводов сокращено. Током крови глюкоза переносится к клеткам организма, где она взаимодействует с кислородом, превращаясь в конечном счете в углекислый газ и воду с выделением большого количества энергии. Эта реакция сходна с реакцией горения:



Превращение углеводов в конечные продукты реакции происходит весьма быстро, поэтому их энергия сразу же поступает в организм и расходуется на его потребности.

Жиры в организме человека служат основным «топливом», они также поступают с пищей, особенно жирной. В результате их окисления человек и животные получают энергию, обеспечивающую их существование. Так, при окислении 1 г жиров выделяется около 38,9 кДж (9,3 ккал) теплоты. Процесс сгорания жиров в организме можно представить схемой:



В реальности этот процесс достаточно сложный. Жиры нерастворимы в воде, поэтому они не могут без предварительной подготовки всасываться через стенки пищеварительного тракта. Под воздействием фермента «живой катализатор» поджелудочной железы жиры в тонком кишечнике расщепляются до глицерина и органических жирных кислот, которые затем под воздействием желчи печени переходят в растворимую форму и всасываются ворсинками кишечника, где часть их вновь превращается в жир, но уже свойственный данному организму. Этот жир затем по лимфатической системе поступает в кровь и разносится ею в жировые ткани в другие органы тела. В процессе обмена веществ в клетках жир вновь взаимодействует с водой (гидролизуется), продукты гидролиза, постепенно окисляясь, выделяют энергию, необходимую для протекания всех процессов, связанных с жизнедеятельностью. Неизрасходованный жир накапливается в жировых тканях и выполняет функцию запасного питательного вещества. Он скапливается под кожей и вокруг внутренних органов, предохраняя организм от переохлаждения. Однако его избыток в организме приводит к ожирению, которое является причиной болезней сердца, печени, а также диабета и др. Содержание жиров в продуктах питания часто указывается на их упаковках. Содержание жира в продуктах питания отмечается как масса жира в 100 г продукта. Наиболее богаты жирами такие продукты питания, как жирные сыры (до 45 г жира), ливерная колбаса (41 г), салами (50 г), свиное сало (65 г), греческие орехи (64 г) и др. В молоке также содержится жир, но его немного. Жирность коровьего молока в среднем составляет 3,2–3,7 %, а козьего — 4,8 %. Общеизвестно, что при заболеваниях и в преклонном возрасте более полезны растительные жиры.

Белки — обязательный компонент пищи человека, необходимый для осуществления биохимических функций (строительной, транспортной, каталитической и др.). Для их осуществления необходимы белки разного вида, как животного, так и растительного происхождения. На долю белков приходится около 45 % сухой массы животного организма. Они составляют подавляющую часть сухой массы мышц, нервных волокон, клеток головного мозга и других тканей. Белки — главный конструктивный материал организма. Поступая в организм с пищей, белки претерпевают ряд сложных биохимических превращений, в которых чужеродные для индивида белки расщепляются до разных аминокислот, из которых затем синтезируются белки, нужные именно для этого организма. Поэтому в состав пищи надо

обязательно включать разнообразную белковую пищу. В сутки на 1 кг массы тела в организме человека должно поступать 0,8 г белков разного вида. Продукты, богатые белками, — это мясо, рыба, яйца, творог и другие молочные продукты, соевые бобы, горох и др. Неполноценное белковое питание может стать причиной тяжелых заболеваний. Поэтому в рационе человека белки должны быть не только в необходимом количестве, но и разнообразные. Те белки, которые не расходуются в качестве строительного материала для синтеза новых, нужных белков клеток, расходуются на другие цели, в том числе и в качестве источника энергии. При окислении 1 г белка выделяется около 17,2 кДж теплоты (4 ккал/г). Метabolизм белков в организме приводит к выделению меньшего количества энергии, чем в случае жиров и углеводов, которые являются главными поставщиками энергии в организме человека и животных, а белки используются главным образом как строительный материал для клеток разных органов.

Потребность организма в энергии, а следовательно, и калорийность питания в значительной степени зависят от таких факторов, как вес тела, возраст, физическая активность. В среднем взрослому человеку при достаточно спокойной и без лишних физических усилий работе в теплом помещении требуется около 6300 кДж (1500 ккал) энергии в сутки. При более интенсивной умственной и физической нагрузке энергетические потребности повышаются до 10 000–13 000 кДж (2500–3000 ккал) в сутки, а при тяжелой физической нагрузке эти затраты энергии становятся еще больше. Каждый человек должен уметь рассчитывать калорийность и состав своего ежедневного питания.

Таблица 1. Калорийность некоторых продуктов

Пищевой продукт	Приблизительный состав пищи, в %			Калорийность пищи	
	Белки	Жиры	Углеводы	кДж	Ккал/г
Сосиски	22,00	30,00	–	15,00	3,60
Зеленый горошек	1,90	–	7,00	1,50	0,38
Хлеб (белый)	9,00	3,00	52,00	12,00	2,80
Яйца	13,00	10,00	0,70	6,00	1,40
Молоко	3,30	4,00	5,00	3,00	0,42
Сыр (45 %)	28,00	37,00	4,00	20,00	4,70
Конфеты (сливочные помадки)	2,00	11,00	81,00	18,00	4,40
Орехи (арахис)	26,00	39,00	22,00	23,00	5,50
Яблоки	0,40	0,50	13,00	2,50	0,60

Задание. Составьте рацион ежедневного трехразового питания, исходя из того, что ваша энергетическая потребность составляет около 10 000 кДж (2500 ккал) в сутки.

Глава 2

Растворы. Теория электролитической диссоциации

Изучая химию в 8 классе, вы узнали, что не все вещества подчиняются закону постоянства состава, т. е. не все вещества имеют постоянный, не зависящий от способа получения состав.

? Какова роль закона постоянства состава в химии? (См. учебник химии для 8 класса.)

К смесям, характеризующимся непостоянством состава, относятся и растворы. Следует отметить, что английский исследователь Д. Дальтон и французский химик Ж. Пруст рассматривали растворы лишь «как совокупности сочетаний, которые не связываются природой прочно в определенных пропорциях» и не являются индивидуальными химическими соединениями. Французский химик К. Бертолле предложил рассматривать растворы как соединения переменного состава. Много позднее работами Д.И. Менделеева и других ученых была доказана физико-химическая природа растворов. В результате многочисленных экспериментальных исследований было установлено, что растворы представляют собой однородные смеси, а не химические соединения. Из этой главы вы узнаете, в чем состоят особенности растворов.

§ 3. Немного о растворителях

? Дайте определения раствора, растворителя, растворенного вещества (см. учебник химии для 8 класса).

В чем значение относительной электроотрицательности?

Назовите особенности строения молекул воды.

Вы уже знаете, что *растворами называют гомогенные (однородные) системы*. Наиболее распространены жидкие растворы, причем в земных условиях в качестве растворителя чаще выступает вода. Однако вода – не единственный растворитель. Известны многочисленные неводные растворители. К наиболее изученным относятся сероуглерод, четыреххлористый углерод, жидкий аммиак, органические растворители: бензин, керосин, спирты и др. Познакомимся с одним из них с помощью лабораторного опыта.



Лабораторный опыт. Попытайтесь растворить очень небольшие количества серы, кристаллического иода, поваренной соли и карбоната натрия в воде (*полярный растворитель*) и в бензине (*неполярный растворитель*). Представьте результаты наблюдений в таблице:

Формула вещества	Растворимость	
	в воде	в бензине
NaCl		
Na ₂ CO ₃		
S		
I ₂		

Проанализируем результаты опыта. Сделаем вывод.

Наблюдения свидетельствуют о том, что одни и те же вещества по-разному ведут себя в разных растворителях. Следовательно, объяснения этому надо искаать в природе растворителей.

Сравнение химической природы двух растворителей (воды и бензина) показывает, что молекулы воды сильно полярны в отличие от молекул веществ в составе бензина. Это объясняется тем, что молекулы воды состоят из атомов кислорода и водорода, которые существенно отличаются значениями относительной электроотрицательности (ОЭО). Молекула воды представляет собой диполь¹. Молекулы веществ, из смеси которых состоит бензин, построены из атомов другой пары элементов — углерода и водорода. Различие в значениях ОЭО у них не столь велико, поэтому внутримолекулярные ковалентные связи в этих веществах слабополярные. Таким образом, вода является **полярным**, а бензин — **неполярным** растворителем. В воде хорошо растворяются щелочи, многие соли, хлороводород, аммиак, спирты и другие вещества с ионной и ковалентной полярной связью. В бензине растворяются сероуглерод, сера, иод и другие вещества с ковалентными неполярными или слабополярными связями.

Вещества с ионными и ковалентными полярными связями хорошо растворяются в полярных растворителях (например, в воде), а вещества с ковалентными неполярными связями — в неполярных растворителях (например, в бензине).

Это было установлено еще средневековыми алхимики, сформулировавшими правило «*Similia similibus solventur*» («Подобное растворяется в подобном»), которое может считаться первой теорией растворов.

Основные понятия. Полярный растворитель • Неполярный растворитель

Вопросы и задания

1. Как вы думаете, какую цель ставили алхимики в работах, в результате которых они установили «золотое правило растворения»?

¹ В рассматриваемом случае диполь — электронейтральная молекула, характеризующаяся наличием равных по абсолютной величине разноименных зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга.

2. Может ли быть универсальный растворитель – жидкость, в которой можно растворить любое вещество?
3. Из приведенного ниже перечня веществ выберите те вещества, которые должны растворяться: а) в серной кислоте; б) в воде; в) в керосине (смесь веществ, молекулы которых состоят из атомов углерода и водорода).

Вещества: KBr, I₂, HCl, P₄ (белый фосфор), H₂S, KNO₃.

§ 4. Ионы — переносчики электрических зарядов

? Вспомните, сколько видов ионов существует в зависимости от знака заряда. Сформулируйте определение иона.

Что означают термины «анион», «катион»? (См. учебник химии для 8 класса.)

Из курса физики вы уже знаете, что некоторые вещества, в том числе и водные растворы кислот, солей и оснований, проводят электрический ток. Их называют электролитами или проводниками второго рода (рис. 5).

Все вещества по способности их растворов и расплавов проводить электрический ток подразделяются на две группы — **электролиты** и **неэлектролиты**:

Электролиты

Проводят электрический ток в растворах и расплатах:

кислоты: HCl, H₂SO₄ и др.

соли: NaCl, K₃PO₄ и др.

щелочи: NaOH, KOH и др.

Неэлектролиты

Не проводят электрический ток: водород, кислород, азот, сера, метан, глюкоза, сахароза, большинство органических кислот, бензол и др.

Электрическую проводимость (электропроводность) раствора можно определить с помощью прибора, изображенного на рисунке 6. Лампочка прибора загорается только в случае замыкания электрической цепи. А цепь замыкается только при условии погружения электродов в раствор (расплав) электролита.

■ Электропроводность растворов была обнаружена в начале XIX в. М. Фарадеем. Исследовав это явление, великий английский ученый сделал абсолютно верный вывод, что переносчиками тока являются ионы. Однако он ошибочно считал, что ионы образуются под действием электрического тока (знаменитая «ошибка Фарадея»).

Знания о строении веществ во времена Фарадея не позволяли вскрыть истинные причины образования ионов при растворении и расплавлении веществ. Дальнейшее развитие физики и химии растворов позволило установить следующее.

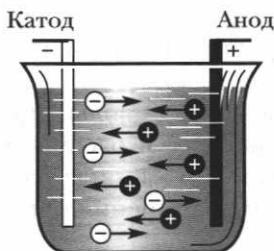


Рис. 5. Направленное движение ионов под воздействием электрического тока:
⊕ катион, ⊖ анион

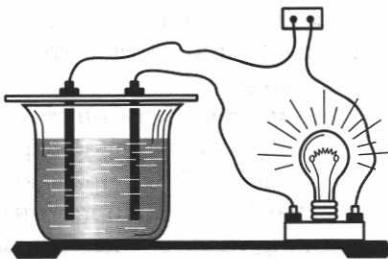


Рис. 6. Прибор для проверки электрической проводимости растворов

- К электролитам относятся вещества, имеющие ионный (соли, щелочи) либо полярный ковалентный (растворы некоторых кислот) тип химической связи.
- При растворении электролитов происходит их распад на ионы. Этот процесс называется **электролитической диссоциацией (ЭД)**.
- У электролитов с ионным и ковалентным типами химической связи процесс электролитической диссоциации протекает по-разному. В процессе электролитической диссоциации огромная роль принадлежит растворителю. Во всех рассматриваемых нами случаях в качестве растворителя выступает вода.

Механизм электролитической диссоциации веществ с ионной связью



Приведите примеры веществ с ионной связью.

Какие связи удерживают ионы в узлах кристаллической решетки?

Раскройте содержание понятия «диполь».

Если мы для проверки электропроводности последовательно опустим электроды прибора (не забывая каждый раз промывать их в дистиллированной воде) в растворы гидроксида натрия, хлорида калия, бромида натрия и т. д., то загорание лампочки будет свидетельствовать о том, что данные растворы проводят ток, что говорит о наличии в них ионов.

Проблема. Современная теория электролитической диссоциации говорит о том, что при растворении в воде электролиты распадаются на ионы. Почему же разрушаются прочные ионные кристаллы?

■ Как известно, показателем прочности химических связей является энергия кристаллической решетки. Для хлорида натрия, например, она составляет около 800 кДж/моль. В популярной литературе приводится пример, иллюстрирующий прочность кристаллов поваренной соли: если бы можно было применить современную технику для разрушения химических связей, действующих в кристалле массой 58,5 г (1 моль), то для этого потребовалась бы мощность 20 легковых автомобилей!

Так что же заставляет кристаллы соли или щелочи распадаться на ионы при их попадании в растворитель? Оказывается, сам растворитель, в данном случае – это вода.

Задание. Вспомните особенности строения молекул воды (полярная связь, угловое строение, дипольный характер) и рассмотрите рисунок 7, изображающий механизм растворения хлорида натрия NaCl в воде. Попробуйте объяснить механизм разрушения ионного кристалла в воде – полярном растворителе.

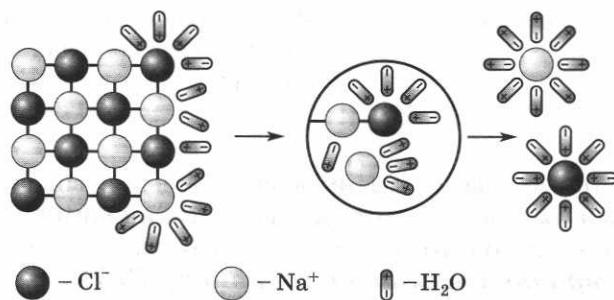
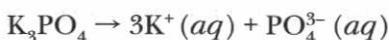
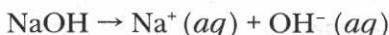


Рис. 7. Механизм растворения хлорида натрия в воде

Объяснения можно свести к положениям современной теории электролитической диссоциации.

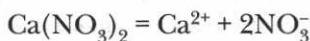
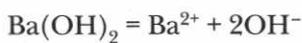
- В узлах кристаллической решетки находятся противоположно заряженные и притягивающиеся друг к другу ионы – анионы и катионы.
- При попадании кристалла в растворитель (воду) ионы наружных слоев оказываются окруженными полярными молекулами растворителя.
- Диполи воды ориентируются вокруг ионов кристалла в соответствии с законом электростатического притяжения и образуют *гидратные оболочки ионов*.
- Окруженные гидратными оболочками ионы переходят в раствор, что приводит к разрушению кристаллической решетки, твердое вещество растворяется.

Приведем примеры записи сущности процессов электролитической диссоциации электролитов с ионной связью:



Такие уравнения называются *уравнениями электролитической диссоциации*.

Ионы (анионы и катионы), окруженные оболочками из молекул воды, называются **гидратированными** и обозначаются *aq* — двумя первыми буквами латинского названия воды — *aqua*. Процесс образования таких ионов называется **гидратацией**. Этот процесс всегда сопровождает растворение в воде ионных соединений. Однако указание на то, что образуются гидратированные ионы, при записи уравнений электролитической диссоциации нередко опускается. Например:



Коэффициенты в таких уравнениях указывают на число ионов, а цифры со знаком «+» или «-» обозначают заряды ионов. Заряды ионов можно установить по таблице растворимости.

Если вместо воды используются иные растворители (аммиак, этиловый спирт, серная кислота и т. п.), то процесс образования вокруг ионов оболочек молекул растворителя называется **сольватацией**, а ионы, окруженные оболочками, — **сольвированными**.

Основные понятия. Электролиты • Неэлектролиты • Электролитическая диссоциация • Гидратация • Гидратированные ионы • Сольватация

Вопросы и задания

- ▲ 1. Опишите механизм растворения в воде бромида калия KBr.
- 2. Если взять ряд веществ: NaOH, BaSO₄, KCl, Ca(OH)₂, AgBr, поместить их в химические стаканы, добавить воду, размешать, после чего в каждый стакан поочередно опустить электроды прибора для проверки электропроводности, то в каких случаях лампочка не загорится? Почему?
- 3. Определите, на какие ионы распадаются следующие соединения: CuCl₂, KMnO₄, NaBr, Ca(OH)₂, Fe(NO₃)₃, Na₃PO₄, Al₂(SO₄)₃, AgNO₃, ZnSO₄, AlCl₃, Mg(NO₃)₂.
- 4. Составьте уравнения электролитической диссоциации веществ, формулы которых приведены в предыдущем задании.
- 5. Напишите формулы веществ, которые при растворении в воде образуют следующие ионы: а) K⁺ и CO₃²⁻; б) Cr³⁺ и NO₃⁻; в) Fe²⁺ и Cl⁻.
- * 6. Составьте перечень анионов и катионов, присутствующих в морской воде. Известны ли вам примеры получения из морской воды каких-либо простых или сложных веществ?

Некоторые сведения о структуре растворов. Кристаллогидраты

(Дополнительный материал к § 4)

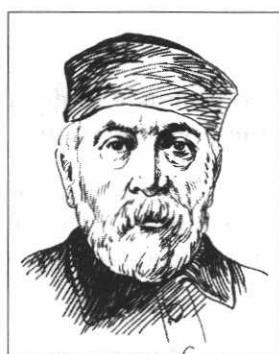
В жидкостях происходит постоянное перемещение частиц относительно друг друга. Именно этим обусловлено важнейшее свойство жидкостей — текучесть. Однако любая жидкость, в том числе и раствор, обладает собственной структурой. Конечно, структура жидкости менее упорядочена, чем структура веществ, находящихся в твердом состоянии. Если жидкость охлаждать, то вблизи значения температуры замерзания упорядоченность ее структуры будет увеличиваться.

Структура растворов обусловлена двумя видами взаимодействий:

- взаимодействием ионов или молекул растворенного вещества с окружающими их молекулами растворителя;
- взаимодействием молекул растворителя.

Структура раствора — это определенная, относительно устойчивая в пространстве и во времени упорядоченность в расположении частиц, образующих этот раствор и взаимодействующих между собой.

Структура растворителей изучена пока недостаточно. Наиболее исследованной жидкостью является вода.



Иван Александрович
Каблуков (1857–1942)

■ Как известно, молекулы воды представляют собой диполи, т. е. частицы с противоположно заряженными полюсами. Это является причиной взаимодействия, возникающего между положительно заряженным атомом водорода одних молекул и электроотрицательным атомом других. Такое межмолекулярное взаимодействие называется водородной связью.

Энергия водородной связи примерно на порядок меньше энергии ковалентной связи:

$$E(\text{H}\cdots\text{O}) = 21 \text{ кДж/моль} \quad E(\text{H}-\text{O}) = 466 \text{ кДж/моль}$$

Установлено, что молекулы воды благодаря водородным связям соединяются в ассоциаты — группы состава $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n \geq 5$.

В структуре водных растворов электролитов с ионной связью присутствуют ассоциированные молекулы воды (растворителя) и ионы электролита, окруженные гидратными оболочками, т. е. гидратированные ионы.

Кристаллогидраты. Идея о гидратации ионов, т. е. о взаимодействии с молекулами растворителя, принадлежит известному отечественному химику И.А. Каблукову и разработана им в 1889–1891 гг. Позднее она была подтверждена многочисленными исследованиями. Как уже говорилось, было установлено, что ионы, образующиеся в процессе электролитической диссоциации, гидратируются — окружаются оболочкой из молекул растворителя. При этом происходит взаимодействие иона и молекул воды. Образуются

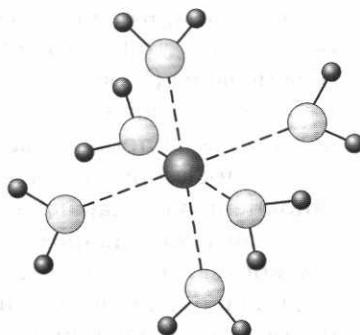


Рис. 8. Гидратированный ион натрия в растворе, окруженный гексаэдром отрицательных зарядов, принадлежащих дипольным молекулам растворителя – воды

новые химические соединения — **кристаллогидраты**, которые содержат в кристаллической решетке наряду с собственными молекулами или ионами молекулы воды. Такая вода называется **кристаллизационной**. Процесс гидратации является экзотермическим, т. е. сопровождается выделением энергии.

Кристаллогидраты можно получить из насыщенных растворов некоторых солей (рис. 8). Поскольку ионы солей в составе кристаллогидратов находятся в гидратированном виде, окраска этих веществ часто отличается от окраски безводных солей (см. табл. 2).

Таблица 2. Окраска некоторых кристаллогидратов и безводных солей

Формула кристаллогидрата	Цвет кристаллогидрата	Цвет безводной соли
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Синий	Белый
$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Голубой	Зеленый
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Темно-розовый	Синий

Практическая работа № 1¹

Получение кристаллогидрата из безводной соли и изучение его свойств

Цель работы: изучение свойств кристаллогидрата.

Ход работы

1. Приготовьте немного (0,5–1 г) безводного хлорида или сульфата никеля методом прокаливания кристаллогидрата в фарфоровой чашке. Охладите и взвесьте полученную соль.

¹ Эта практическая работа выполняется по усмотрению учителя.

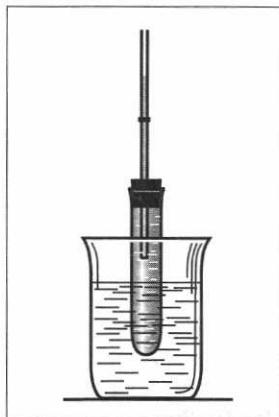


Рис. 9. Термоскоп – простейший прибор, позволяющий убедиться в экзотермичности некоторых химических реакций

2. Растворите приготовленные кристаллы безводной соли в точно отмеренном мерным цилиндром объеме воды (5–30 мл).

3. Наблюдайте за тепловыми явлениями, сопровождающими процесс растворения, с помощью термоскопа, представляющего собой маленькую пробирку, заполненную подкрашенной водой и плотно закрытую пробкой с капилляром (рис. 9). Прибор заполняется жидкостью так, чтобы она частично поднималась в капилляр. При помещении термоскопа в разогретый раствор подкрашенная вода расширяется в объеме вследствие нагревания, и ее уровень в капилляре поднимается.

4. Рассчитайте концентрацию (в %) полученного раствора.

5. Продумайте способ наиболее рационального оформления в тетради записей, отражающих ход и результат выполненной работы.

6. Оформите ход и результат работы в тетради.

§ 5. Механизм электролитической диссоциации веществ с ковалентной полярной связью

? Неорганические вещества каких классов относятся к электролитам? Сравните кислоты, соли и щелочи по особенностям их строения.

В узлах кристаллических решеток ионных соединений (солей и щелочей) находятся ионы. В соединениях с ковалентной полярной связью, к которым относятся кислоты, ионов нет. Следовательно, *механизм электролитической диссоциации кислот* отличается от рассмотренного выше механизма растворения соли NaCl в воде (рис. 7).

В процессе электролитической диссоциации (ЭД) ковалентных полярных соединений под влиянием молекул воды происходят глубокие изменения. Рассмотрите рисунок 10. Примером ковалентного полярного соедине-

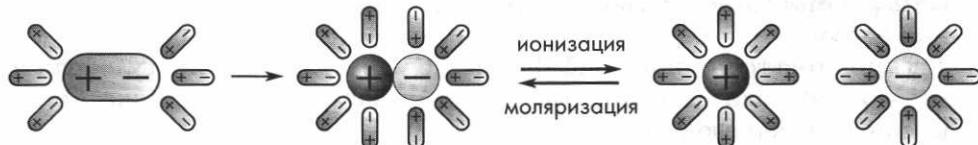


Рис. 10. Механизм диссоциации электролитов с ковалентной полярной связью

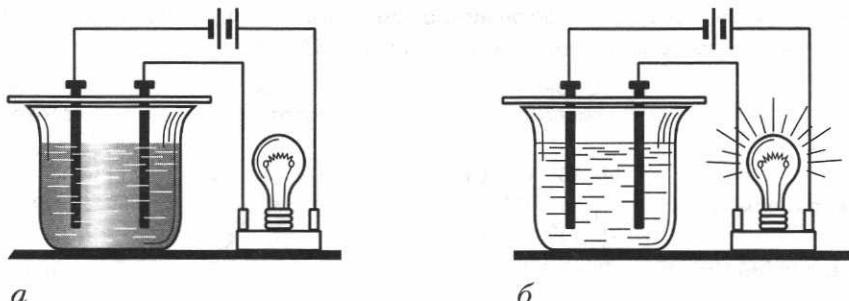
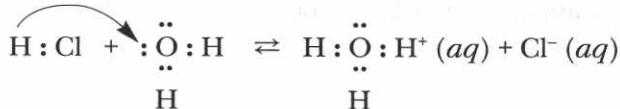


Рис. 11. Электропроводность растворов хлороводорода в бензоле (*а*) и воде (*б*)

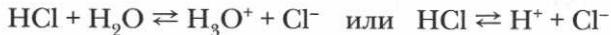
ния является хлороводород HCl . Молекула хлороводорода — диполь вследствие значительной полярности связи $\text{H}-\text{Cl}$. Молекулы воды, также являющиеся диполями, притягиваются к ее концам и в результате диполь-дипольного взаимодействия усиливают поляризацию молекулы электролита, от которой отщепляется катион водорода (протон). Напомним, что силы взаимодействия между заряженными частицами в воде уменьшаются в 81 раз.

В этом случае процесс образования ионов из молекул электролита является отщеплением протона от полярной молекулы хлороводорода с последующей его гидратацией (гидратация хлорид-иона здесь не учитывается), ведущей к образованию иона гидроксония (H_3O^+):



Атом кислорода в составе молекулы воды имеет неподеленные электронные пары, за счет одной из которых и образуется ковалентная связь между атомом кислорода и протоном. При этом атом кислорода выступает в роли донора, предоставляющего пару электронов в «общее пользование», а протон выступает в роли акцептора, принимающего электроны. Такой механизм образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*.

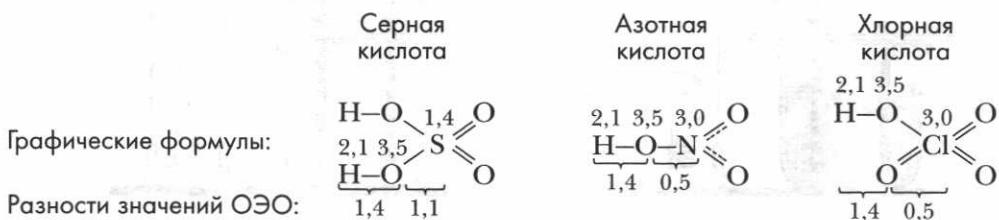
Уравнение реакции диссоциации хлороводорода выглядит следующим образом:



Подтвердить роль воды в процессе электролитической диссоциации можно с помощью опыта, схема которого представлена на рисунке 11. Лампочка прибора загорается только при погружении электродов в раствор электролита, диссоциировавшего на ионы.

■ При диссоциации более сложных молекул разрушению в первую очередь подвергается наиболее полярная связь. Определить ее можно, сравнивая значения относительных электроотрицательностей (ОЭО) атомов элементов, образующих молекулу. Рассмотрим

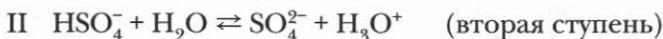
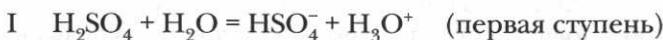
конкретные примеры. Составим графические формулы кислот, расставим значения ОЭО атомов элементов, определим разность значений ОЭО:



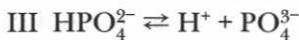
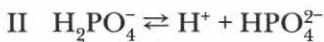
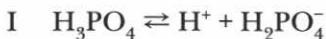
В молекулах *кислородсодержащих кислот* наиболее полярные связи образованы атомами водорода и кислорода. Поэтому при диссоциации этих кислот обычно отщепляется протон.



Диссоциация многоосновных кислот протекает обратимо и ступенчато: сначала отщепляется один протон, затем второй, третий и т. д.:



Обычно уравнения электролитической диссоциации кислот записывают упрощенно, без учета образования иона гидроксония:



Диссоциация многоосновных кислот протекает главным образом по первой ступени, в меньшей мере – по второй и лишь в незначительной степени – по третьей.

Основные понятия. Механизм диссоциации кислот • Ступенчатая диссоциация многоосновных кислот

Вопросы и задания

- ▲ 1. Объясните роль воды в процессе электролитической диссоциации кислот.
- 2. Почему кислоты, в отличие от ионных электролитов, диссоциируют по стадиям? Составьте уравнения электролитической диссоциации фосфорной, азотной, сероводородной, сернистой кислот.

§ 6. Свойства ионов

?

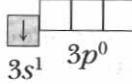
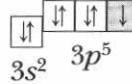
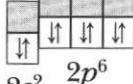
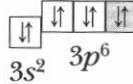
Какие особенности состава атомов и строения электронной оболочки отличают ионы от атомов?

■ Научные противники теории электролитической диссоциации С.А. Аррениуса не могли примириться с мыслью о возможности образования ионов при растворении солей. Неоднократно ставился вопрос: как можно представить существование ионов натрия и хлора в стакане раствора поваренной соли (или, скажем, в тарелке с обыкновенным супом)? Ведь натрий бурно реагирует с водой, а хлор даже, к несчастью, неоднократно использовался в качестве химического оружия.

Проблема. Как вы полагаете, отсутствие каких знаний мешало ученым XIX столетия согласиться с возможностью существования ионов в растворах солей?

Разумеется, сегодня ни у кого не возникло бы таких вопросов. Ведь особенности состава и строения, а следовательно, и свойства ионов не позволяют отождествлять их с атомами (табл. 3).

Таблица 3. Зависимость свойств атомов и ионов от их состава и строения

Характеристика	Атомы		Ионы	
Состав	$_{11}^{\text{Na}}$ ${}^1_1 p - 11$ ${}^0_1 n - 12$ $\bar{e} - (11)$	$_{17}^{\text{Cl}}$ ${}^1_1 p - 17$ ${}^0_1 n - 18$ $\bar{e} - (17)$	Na^+ ${}^1_1 p - 11$ ${}^0_1 n - 12$ $\bar{e} - (10)$	Cl^- ${}^1_1 p - 17$ ${}^0_1 n - 18$ $\bar{e} - (18)$
Строение внешнего электронного слоя				
Свойства	Сильный восстановитель	Сильный окислитель	Не имеют выраженных окислительных или восстановительных свойств	

Свойства ионов и атомов различны, поскольку различны их состав и строение: у ионов натрия и хлора (как и многих других) завершен внешний слой их электронных оболочек, поэтому они не проявляют высокой химической активности.

В отличие от атомов ионы окрашивают растворы (это характерно для ионов некоторых металлов побочных подгрупп). Так, гидратированный ион меди (Cu^{2+}) окрашивает раствор в голубой цвет, гидратированный ион кобальта (Co^{2+}) — в розовый, гидратированный ион никеля (Ni^{2+}) — в зеленый.



Лабораторный опыт. Рассмотрите выданные вам растворы хлоридов и сульфатов меди (II), кобальта (II), никеля (II), калия; перманганата калия, дихромата калия, хлорида железа (III). Отметьте в таблице, какой из ионов, образующих вещество, определяет наблюдаемое окрашивание раствора. Результаты оформите в виде таблицы

Формула соли	Уравнение электролитической диссоциации (ион, определяющий окрашивание, подчеркнуть)	Окрашивание, свойственное иону

Общие свойства некоторых классов неорганических соединений в ряде случаев обусловлены именно наличием в их растворах одинаковых ионов. Так, общие свойства растворов кислот связаны с содержанием в растворах ионов водорода (гидроксония) H^+ , а общие свойства щелочей – наличием гидроксид-ионов OH^- . Сравним свойства растворов кислот и щелочей.

Растворы кислот

- H^+ {
- кислый вкус
 - изменение окраски индикаторов
 - разъедающее действие на животные и растительные ткани
 - способность взаимодействовать с металлами, их оксидами, основаниями и солями

Растворы щелочей

- OH^- {
- мылкость на ощупь
 - изменение окраски индикаторов
 - разъедающее действие на животные и растительные ткани
 - способность взаимодействовать с кислотными оксидами, кислотами, растворами солей

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры уравнений реакций, характеризующих свойства кислот и щелочей.
- ▲ 2. В замечательной книге П. Руденко и Е. Таубе «От водорода до...» статья о хлоре называется «Убийца, спрятавшийся в солонке». Объясните это название.
- 3. Людям, страдающим нервными заболеваниями, иногда прописывают бром. Как вы думаете, о каком броме в таких случаях может идти речь?
- 4. Рассмотрите отличия ионов от атомов на примерах кальция и фтора.

- 5. В склянках без этикеток находятся растворы хлорида натрия, дихромата калия, хлорида железа (III) и хлорида меди (II). Как их определить?

Из истории создания и развития теории электролитической диссоциации

(Дополнительный материал к § 4–6)

На протяжении всей истории развития химических знаний растворы постоянно были предметом изучения. Способность растворов многих веществ проводить электрический ток была открыта М. Фарадеем в начале XIX в. Гипотезы о диссоциации веществ на ионы высказывались К. Гrottусом (1805), А.У. Уильямсоном (1851), Р. Клаузиусом (1857), Г. Гельмгольцем (1882). Однако все они ограничивались лишь предположением, не давая развернутых доказательств этой идеи. Например, немецкий физик Гельмгольц полагал, что все электролиты в растворах полностью распадаются на ионы. Однако эта гипотеза не объясняла, например, факта увеличения электропроводности растворов по мере их разбавления, как и многих других фактов, обнаруженных в экспериментальных исследованиях.

К 80-м годам XIX в. в науке накопилось много фактов, характеризующих поведение растворов, но не поддающихся объяснению.

Например, не удавалось объяснить, почему реакция нейтрализации между разными кислотами и щелочами в тех случаях, когда на 1 моль щелочи приходится 1 моль кислоты, всегда сопровождается одинаковым тепловым эффектом, равным 57 кДж.

Было установлено также, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистые растворители. При этом понижение температуры замерзания всегда пропорционально числу частиц растворенного в единице объема вещества. Так, при растворении в 1000 г растворителя 1 моль вещества температура замерзания должна понижаться на 1,86 °С. Однако при определении температуры замерзания электролитов было обнаружено много несоответствий этим расчетно-экспериментальным данным. Например, раствор хлорида натрия, содержащий 1 моль вещества в 1000 г растворителя, замерзает не при –1,86 °С, а при –3,36 °С.

Подобных фактов было накоплено немало. Требовалось дать им объяснение на основе новой системы теоретических взглядов. Эту задачу и решил 29-летний шведский исследователь С.А. Аррениус. Многочисленные опыты и наблюдения, проведенные Аррениусом, а также научные результаты, полученные его коллегами (в первую очередь — теория разбавленных растворов Вант-Гоффа), позволили ему сформулировать положения физической теории электролитической диссоциации, согласно которым:

- вещества делятся на электролиты и неэлектролиты;
- при растворении в воде электролиты диссоциируют на ионы;

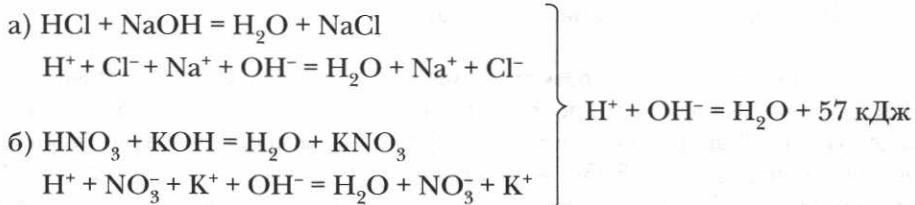


Сванте-Аугуст
Аррениус (1859–1927)

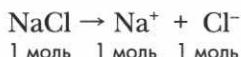
- образующиеся ионы и молекулы растворителя находятся в состоянии неупорядоченного теплового движения.

Эти положения объясняли многое, например перечисленные выше непонятные факты.

Пример 1. Одинаковое значение теплового эффекта реакций нейтрализации объясняется тем, что сущность всех таких реакций сводится к одному и тому же процессу: связыванию протонов и гидроксид-ионов и образованию молекул воды и, естественно, характеризуется одним и тем же тепловым эффектом:



Пример 2. Понижение точки замерзания растворов электролитов происходит пропорционально числу частиц, содержащихся в растворе. Так, при диссоцииации одного моля хлорида натрия образуются два моля ионов:



Поэтому и понижение температуры замерзания составляет не $1,86^\circ\text{C}$, а $3,36^\circ\text{C}$, что почти вдвое больше.

Причин диссоциации Аррениус не раскрыл. Теории электролитической диссоциации было суждено пройти путь от полного неприятия большинством ученых до полного признания. Д.И. Менделеев принадлежал к категорическим противникам идей Аррениуса и отставал идею образования соединений из молекул растворенного вещества и растворителя, т. е. предполагал, что растворы имеют химическую природу. Химическая, или гидратная, теория растворов противопоставлялась теории Аррениуса (физической). В дальнейшем синтез идей этих двух теорий привел к созданию современной теории растворов. Огромная роль в создании гидратной теории принадлежит представлениям о химической сущности процесса растворения, обоснованным русскими учеными Д.П. Коноваловым, И.А. Каблуковым и В.А. Кистяковским.

§ 7. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики процесса электролитической диссоциации

Проблема. Все ли молекулы электролитов, содержащиеся в растворе, подвергаются диссоциации?

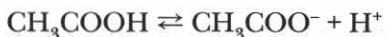
Поиск ответа на вопрос начнем с демонстрации опыта.



Демонстрационный опыт. Исследование электропроводности растворов. Нальем в химические стаканы концентрированные растворы аммиака и уксусной кислоты и поочередно (не забывая каждый раз промывать их в воде) опустим в жидкости электроды прибора для проверки электропроводности растворов. В обоих случаях лампочка прибора загорается очень слабо или не загорается совсем. Соединим содержимое стаканов и повторим испытание. Лампа ярко вспыхивает, что свидетельствует об электропроводности раствора, а следовательно, о присутствии в нем ионов. Как это объяснить?

Оказывается, электролиты по способности диссоциировать на ионы при растворении делятся на *сильные* и *слабые*. Их поведение при растворении различно.

Часть молекул **слабых электролитов** под действием растворителя распадается на ионы. Процесс их диссоциации обратим, так как при столкновениях ионы легко ассоциируются (объединяются), поэтому в растворах слабых электролитов устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:

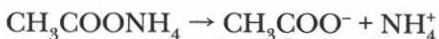
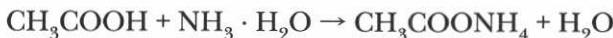


В растворах слабых электролитов ионов может быть так мало, что для обнаружения электропроводности раствора потребуются чувствительные приборы.

При растворении **сильных электролитов** диссоциация происходит практически полностью, ионные кристаллы или молекулы распадаются с образованием гидратированных (сольватированных) ионов. Химические уравнения, описывающие этот процесс, мы неоднократно составляли:



В рассмотренном опыте при соединении растворов слабых электролитов, например аммиака и уксусной кислоты, образуется ацетат аммония — соль, имеющая ионное строение и являющаяся сильным электролитом:



Поскольку в растворах электролитов наряду с ионами присутствуют молекулы, важной их характеристикой является *степень диссоциации*.

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

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

Степень диссоциации обозначается буквой греческого алфавита α (альфа) и измеряется в *долях единицы*: от 0 (диссоциации нет) до 1 (все молекулы диссоциированы); в *процентах*: от 0 до 100 %. Например, если $\alpha = 40\%$, это означает, что из каждой 100 молекул на ионы распалось 40 (см. схему 1).

Схема 1. Классификация электролитов по способности диссоциировать



Чтобы выяснить, от чего зависит степень диссоциации, можно проделать опыт.



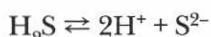
Демонстрационный опыт. Зависимость электропроводности уксусной кислоты от концентрации раствора. Опустим электроды прибора для проверки электропроводности растворов в концентрированный раствор уксусной кислоты и будем постепенно разбавлять раствор небольшими порциями воды. Свечение лампы прибора усиливается по мере разбавления раствора. Уксусная кислота — слабый электролит. При разбавлении раствора его концентрация уменьшалась, а электропроводность, наоборот, увеличивалась.

Проделанный опыт отражает общую закономерность:

Степень диссоциации слабых электролитов зависит от концентрации раствора: по мере уменьшения концентрации степень диссоциации увеличивается.

¹ Все практически нерастворимые соли все же обладают некоторой растворимостью, и та их часть, которая растворяется, проявляет свойства сильного электролита.

■ Это объясняется тем, что при разбавлении раствора образующиеся при диссоциации гидратированные ионы слабых электролитов удаляются друг от друга на все большее расстояние. В результате уменьшается возможность их столкновений и ассоциации (т. е. снижается вероятность протекания процесса, обратного диссоциации):



Степень диссоциации также зависит от природы электролита, природы растворителя, температуры.

Выводы

1. Деление электролитов на сильные и слабые в известной степени условно, поскольку в очень разбавленных растворах электролиты диссоциированы практически полностью.
2. Электролит считается сильным, если степень диссоциации имеет значение больше 30 %.
3. Для количественного описания диссоциации слабых электролитов применяют две характеристики: степень диссоциации и константу диссоциации.

Основные понятия. Сильные электролиты • Слабые электролиты
• Степень диссоциации

Вопросы и задания

- ▲ 1. Из предлагаемого перечня выберите и выпишите в два столбика формулы сильных и слабых электролитов: HCl, Na₂S, Ca(OH)₂, NH₃ · H₂O, MgCl₂, HClO₄, NaOH, H₂S, HNO₃, Ba(OH)₂, KBr.
- 2. Как вы думаете, почему плавиковая кислота HF относится к слабым электролитам?
- 3. Объясните наблюдение, сделанное австрийским химиком Ф. Кольраушем: электропроводность воды, оставленной на 4–6 ч в открытой платиновой чашке, повышается примерно в 2 раза.

§8. Реакции электролитов в водных растворах и их уравнения

? Какие типы реакций вам известны?

Сформулируйте определение реакций обмена. Приведите примеры.

В свете представлений теории электролитической диссоциации реакции в водных растворах протекают между частицами (ионами или молекулами), реально присутствующими в растворе. Реакции между ионами называются **ионными**, а описывающие их уравнения — **ионными уравнениями**. При со-

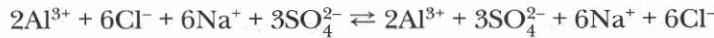
составлении последних необходимо учитывать, что нерастворимые, малорастворимые (выпадающие в осадок) (см. таблицу растворимости), слабодиссоциированные вещества (например, вода) мало диссоциируют в растворах на ионы и не могут изображаться в виде ионов.

Рассмотрим последовательность действий при составлении ионных уравнений на конкретном примере взаимодействия нитрата свинца и иодида калия.

Алгоритм составления ионных уравнений

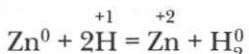
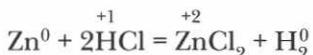
Действие	Пример
1. Записать уравнение реакции в молекулярной форме	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$
2. Составить полное ионное уравнение	Переписать уравнение реакции, представив диссоциированные вещества в виде ионов, а уходящие из среды реакции или малодиссоциированные – в молекулярной форме с учетом коэффициентов: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 2\text{K}^+ + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{K}^+ + 2\text{NO}_3^-$ Алгебраические суммы электрических зарядов в обеих частях уравнения должны быть равны
3. Определить ионы, не принимающие участия в реакции, подчеркнуть их	$\text{Pb}^{2+} + \underline{2\text{NO}_3^-} + \underline{2\text{K}^+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow + \underline{2\text{K}^+} + \underline{2\text{NO}_3^-}$
4. Составить сокращенное ионное уравнение, выражющее сущность реакции	Выписать обозначения тех частиц, которые принимают непосредственное участие в химическом превращении: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$

■ Рассмотрим еще один пример — взаимодействие растворов хлорида алюминия и сульфата натрия:



Если выпарить образовавшийся в результате реакции раствор, то получим смесь четырех солей: сульфата натрия, хлорида алюминия, хлорида натрия и сульфата алюминия. Однако с точки зрения теории электролитической диссоциации в данном случае реакция не происходит, так как образующиеся продукты растворимы и в растворе существуют в виде ионов.

Реакции электролитов в растворах делятся на две большие группы: окислиительно-восстановительные и обменные, или **реакции ионного обмена**. В первой группе реакций происходит изменение степеней окисления атомов элементов. Например:

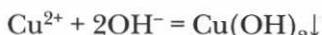
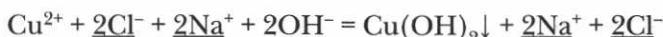
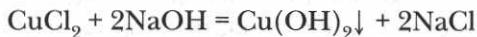


В группе реакций ионного обмена степени окисления атомов остаются неизменными.

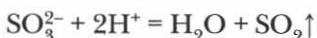
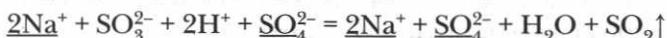
Проблема. В каких случаях обменные реакции протекают необратимо, т. е. до конца?

Это имеет место в трех случаях, когда в качестве продуктов реакции ионного обмена образуются вещества, покидающие сферу реакции:

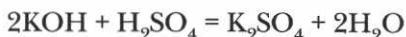
а) *нерасторимые вещества*, выпадающие в осадок:



б) *газообразные вещества*, также покидающие зону реакции:



в) *малодиссоциированные вещества* (слабые электролиты, например вода):



Для решения вопроса о возможности протекания той или иной обменной реакции часто приходится обращаться к таблице растворимости неорганических соединений. Также необходимо помнить наиболее распространенные случаи образования газообразных соединений (углекислого и сернистого газов, аммиака). Они выделяются, если в результате реакции обмена образуются соответствующие кислоты (угольная H_2CO_3 и сернистая H_2SO_3 – неустойчивые, разлагающиеся в момент образования).



Лабораторный опыт. Составьте прогноз относительно возможности протекания реакций ионного обмена между следующими растворами:

- хлорида железа (III) и гидроксида натрия;
- нитрата калия и хлорида натрия;

- в) карбоната натрия и уксусной кислоты;
г) гидроксида кальция и фосфорной кислоты.

Проделайте соответствующие опыты. Запишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме и укажите признаки их протекания.

Основные понятия. Полные и сокращенные ионные уравнения • Реакции ионного обмена

Вопросы и задания

1. Какое из перечисленных веществ вступит в реакцию с раствором соляной кислоты: гидроксид бария, нитрат серебра, сульфат меди(II), нитрат натрия, сульфит калия, гидроксид аммония, оксид меди(II), оксид фосфора(V)? Составьте соответствующие уравнения реакций в молекулярной и полной ионной формах.
2. Приведите не менее трех примеров химических реакций, сущность которых может быть выражена следующими сокращенными ионными уравнениями:
- а) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$ в) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
б) $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ г) $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr} \downarrow$
3. Как, не применяя других реагентов, определить растворы следующих веществ, находящихся в склянках без надписей: сульфат меди(II), хлорид кобальта(II), нитрат серебра?

§9. Кислоты как электролиты

- ?** Какие общие свойства кислот вы знаете?
Чем обусловлены общие свойства кислот?
Какие группы кислот вам известны?

Рассмотрим в свете теории электролитической диссоциации свойства веществ, растворы которых обладают электропроводностью.

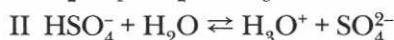
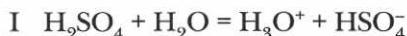
Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода (гидроксония).

По признаку **основности** кислоты подразделяются на три группы:

- **одноосновные** (HCl , HI , HNO_3 , CH_3COOH);
- **двуходис основные** (H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , H_2SiO_3);
- **многоосновные** (H_3BO_3 , H_3AsO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

Диссоциация многоосновных кислот протекает ступенчато. Рассмотрим пример реакции электролитической диссоциации.

Диссоциация серной кислоты протекает по двум ступеням:

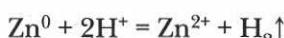
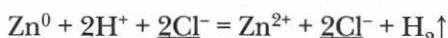
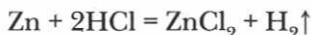


В наибольшей степени диссоциация протекает по первой ступени и значительно меньше по второй.

Среди кислот есть **сильные** и **слабые** электролиты, а их диссоциация проходит преимущественно по I ступени. Сильные кислоты диссоциируют в водных растворах практически нацело.

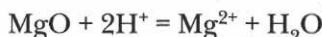
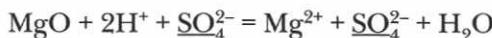
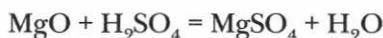
Важнейшие общие химические свойства кислот

1. Кислоты взаимодействуют с *металлами*. При этом образуются соли и выделяется водород. Однако металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов правее водорода, не вытесняют его из кислот:

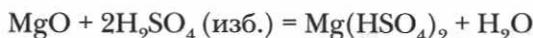


HNO_3 (как концентрированная, так и разбавленная), концентрированная H_2SO_4 реагируют с металлами иначе!

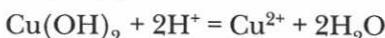
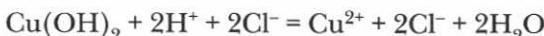
2. Кислоты взаимодействуют с *основными и амфотерными оксидами*:



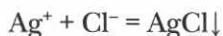
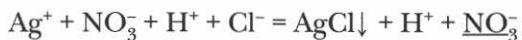
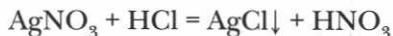
При избытке кислот образуются кислые соли:



3. Взаимодействие кислот с *основаниями* является реакцией нейтрализации:



4. Кислоты взаимодействуют с солями:



Для протекания реакции необходимо выполнение одного из следующих условий:

- а) кислота должна быть более сильной, чем та, что образовала соль;
- б) в результате реакции должно образоваться нерастворимое или летучее соединение (покидающее сферу реакции).

Основные понятия. Ион гидроксония • Основность кислот • Сильные кислоты • Слабые кислоты

Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему безводные кислоты слабо проводят электрический ток?
- 2. Какая соль образуется при взаимодействии 4 г едкого натра и 9,8 г фосфорной кислоты?
- 3. В соответствии с приведенной ниже схемой превращений составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной (там, где это возможно) формах: $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{CaSO}_3 \rightarrow ? \rightarrow ?$

§ 10. Основания как электролиты



Какие группы оснований вам известны?

В чем состоят их отличия по физическим и химическим свойствам?

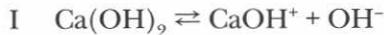
Какие основания известны человеку с глубокой древности? Какое применение они находили?

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

Общие свойства оснований обусловлены наличием в их составе гидроксогрупп. Число гидроксогрупп в составе основания определяет его **кислотность**. По признаку **кислотности** основания также делятся на три группы:

- однокислотные LiOH , NaOH , KOH , NH_4OH
- двухкислотные $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$
- многокислотные $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$

Двух- и трехкислотные основания диссоциируют ступенчато:



По особенностям химических свойств основания делят на три группы: *растворимые, нерастворимые, амфотерные*. Большинство оснований нерастворимо в воде.

Наиболее сильными основаниями являются гидроксиды щелочных металлов – элементов главной подгруппы первой группы периодической системы. В отдельных случаях их называют *едкими щелочами*: едкий натр (гидроксид натрия), едкое кали (гидроксид калия). К едким щелочам относится и гидроксид бария. При попадании на кожу едкие щелочи могут вызвать сильные ожоги. К растворимым основаниям относится слабый электролит – гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для нерастворимых гидроксидов характерны низкая способность к диссоциации и, соответственно, малые значения констант диссоциации.

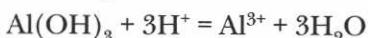
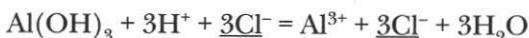
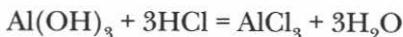
■ Амфотерные гидроксиды способны вступать во взаимодействие как с кислотами, так и со щелочами.

В водном растворе они диссоциируют как кислоты (с образованием катиона H^+) или как щелочи (с образованием аниона OH^-) в зависимости от условий. В общем виде схему электролитической диссоциации амфотерного гидроксида можно выразить следующим образом:

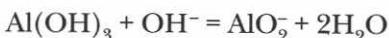
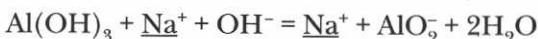


Примерами амфотерных гидроксидов являются гидроксиды алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$, хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

В зависимости от химической природы сореагента амфотерный гидроксид проявляет свойства основания:



или кислоты:



Согласно теории электролитической диссоциации общие свойства щелочных растворов – изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, кислотными оксидами и солями, а также мылкость растворов на ощупь – обусловлены присутствием в них гидроксид-ионов.

Наиболее общие химические свойства *щелочей и нерастворимых оснований* представлены в таблице 4.

Задание. Приведите примеры уравнений реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме, характеризующих химические свойства растворимого, нерастворимого и амфотерного оснований.

Таблица 4. Химические свойства оснований $\text{Me}(\text{OH})_n$

Признаки сравнения	Группы оснований		
	растворимые (щелочи)	амфотерные	нерасторимые
1	2	3	4
Примеры	KOH, NaOH, LiOH, Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ (м)	Zn(OH) ₂ , Be(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ и др.	Cu(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ и др.
Электролитическая диссоциация	I $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ + \text{OH}^-$ II $\text{CaOH}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$	Очень слабые электролиты	Очень слабые электролиты
Взаимодействие с кислотами (нейтрализация)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
Отношение к нагреванию	Высокая термическая устойчивость гидроксидов щелочных металлов	Разложение при нагревании $\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$	—
Взаимодействие с кислотными оксидами	$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- + \text{CO}_2 = 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{OH}^- + \text{CO}_2 = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	—	—
Взаимодействие со щелочами	—	$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}^1$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{Na}^+ + \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	—

¹ В действительности в данной реакции в водной среде образуется сложное комплексное соединение $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$.

1	2	3	4
Взаимодействие с растворами солей	$2\text{KOH} + \text{CuSO}_4 =$ $= \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ $2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} =$ $= \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^-$ $2\text{OH}^- + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$	—	—

Получим нерастворимые основания и изучим их свойства.



Лабораторные опыты. Получение нерастворимых оснований и изучение их свойств.

1. В первую пробирку налейте 2 мл раствора сульфата меди CuSO_4 , а во вторую 2 мл раствора хлорида железа (III) FeCl_3 .
2. В каждую пробирку медленно добавьте раствор гидроксида натрия NaOH до появления признака реакции.
3. В каждую из пробирок добавьте растворы разбавленных кислот: в первую — серной H_2SO_4 , во вторую — соляной HCl .
4. Отметьте наблюдения, укажите признаки реакций и составьте полные и сокращенные ионные уравнения.

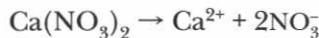
Основные понятия. Гидроксид-ион • Кислотность оснований • Щёлочи • Нерастворимые основания • Амфотерные гидроксиды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте определения сильных и слабых электролитов. Назовите основания и кислоты — сильные электролиты.
- 2. Гидроксид алюминия — амфотерное малорастворимое в воде основание. С помощью уравнений реакций объясните, что происходит при его диссоциации.
- 3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
 $\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCl}_2$

§ 11. Соли как электролиты

Солями называются электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков:



■ Соли классифицируют по составу:

- средние: сульфат калия K_2SO_4 , карбонат натрия Na_2CO_3 , фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;
- кислые: гидросульфат калия KHSO_4 , дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;
- основные: карбонат гидроксожелеза(III) FeOHCO_3 , сульфат гидроксохрома(III) CrOHSO_4 ;
- двойные: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$.

Если рассматривать соли как продукт реакции нейтрализации, т. е. взаимодействия соответствующих основания и кислоты, то легко понять условия образования средних, кислых и основных солей.

Кислые и основные соли — продукты неполного замещения в реакциях нейтрализации ионов водорода катионами металла или гидроксогрупп основания кислотными остатками. Они образуются двух- и многоосновными кислотами (H_2CO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.) или двух- и многокислотными основаниями ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и др.).

Средние соли, в отличие от кислых и основных, являются продуктами полной нейтрализации:



Двойные соли существуют только в твердом виде, при растворении они диссоциируют с образованием двух катионов:



Химические свойства солей

Обратимся к таблице 5.

Задание. Составьте уравнения реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме, характеризующих химические свойства солей.

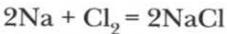
Таблица 5. Химические свойства солей

Химические свойства	Пример	Примечание
Взаимодействие с металлами, более активными, чем металл, образующий соль	$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ $Zn^0 + Cu^{2+} + SO_4^{2-} = Zn^{2+} + SO_4^{2-} + Cu^0$ $Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$	См. положение металлов в электрохимическом ряду напряжений
Взаимодействие с растворами щелочей	$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$ $Fe^{3+} + 3Cl^- + 3Na^+ + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow + 3Na^+ + 3Cl^-$ $Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3 \downarrow$	Если образуется осадок нерастворимого основания
Взаимодействие с кислотами	$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 \downarrow + 2NaCl$ $2Na^+ + SiO_3^{2-} + 2H^+ + 2Cl^- = H_2SiO_3 \downarrow + 2Na^+ + 2Cl^-$ $SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3 \downarrow$	Если образуется нерастворимое или газообразное вещество, покидающее среду реакции
Взаимодействие друг с другом в растворах характерно для многих солей	$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$ $Ag^+ + NO_3^- + K^+ + Br^- = AgBr \downarrow + K^+ + NO_3^-$ $Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$	См. условия протекания реакций ионного обмена

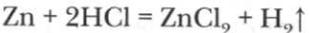
Задание. Составьте уравнения реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме, характеризующие химические свойства солей.

В качестве **способов получения солей** можно рассматривать следующие реакции:

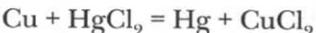
1) между металлами и неметаллами:



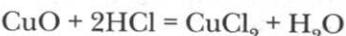
2) между металлами и кислотами:



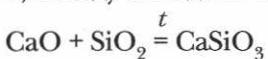
3) между металлами и растворами солей:



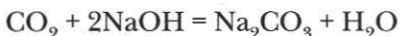
4) между оксидами металлов и кислотами:



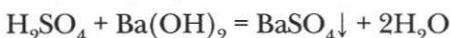
5) между оксидами металлов и неметаллов:



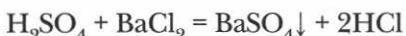
6) между оксидами неметаллов и щелочами:



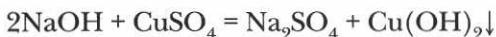
7) между кислотами и щелочами:



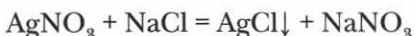
8) между кислотами и солями:



9) между щелочами и солями:



10) между двумя солями:



Задание. Какие из реакций, характеризующих способы получения солей, являются реакциями ионного обмена? Составьте их уравнения в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме.

Основные понятия. Соли как сильные электролиты • Классификация солей • Способы получения солей • Химические свойства солей

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные химические свойства кислот, оснований, солей.
- 2. Составьте уравнения реакций, отражающие все возможные способы получения солей: а) сульфат бария; б) сульфид натрия; в) карбонат кальция. Выясните, где и как применяются эти соли.
- 3. Чистый оксид цинка, необходимый для приготовления пудры, медицинских препаратов подсушивающего и вяжущего действия и лейкопластыря, получают прокаливанием основного карбоната цинка (карбоната гидроксоцинка). Сколько оксида можно получить из 360 кг основной соли, содержащей 4 % примесей?
- 4. Технический карбонат калия, или поташ (от немецкого «пот» — горшок и «аш» — зола), — необходимый компонент сырья для производства стекла. В старину (в России — до середины XIX в.) его получали из золы древесины. Так, из 1 м³ сожженной древесины вяза получали 0,76 кг поташа, из древесины липы — 0,5 кг поташа. Щелок, полученный обработкой золы водой, выпаривался в горшках до образования кристаллического поташа. Почему такой способ получения экономически и экологически несостоятелен? Какими другими способами он заменен? Опишите эти способы.

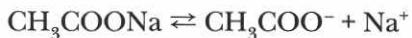
Гидролиз солей

(Дополнительный материал к § 11)

Если в три пробирки налить по 2–3 мл растворов солей, например хлорида алюминия, ацетата натрия, нитрата калия, и добавить в каждую пробирку по 2–3 капли раствора лакмуса, то можно наблюдать разные изменения окраски индикатора.

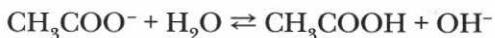
Проблема. Все исследуемые в опыте вещества — растворы солей, сильных электролитов. Почему же в разных растворах окраска лакмуса изменилась неодинаково?

Начнем анализировать результаты опыта с раствора ацетата натрия, в котором лакмус стал синим. При растворении соль диссоциировала:



Катионы натрия и ацетат-ионы находятся в растворе, где наряду с молекулами воды присутствуют и ее ионы, которые в незначительных количествах образуются при диссоциации этого слабого электролита. Противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, при столкновениях они могут ассоциироваться. Однако гидроксид натрия — сильный электролит, поэтому образовавшиеся ионные пары будут вновь диссоциировать. А вот ацетат-ионы, соединяясь с ионами H^+ , образуют молекулы слабого электролита — уксусной кислоты, константа диссоциации которой очень невелика ($K = 2 \cdot 10^{-5}$).

Связывание ацетат-ионами протонов ведет к накоплению в растворе гидроксид-ионов, что и объясняет наличие щелочной среды и изменение окраски лакмуса в растворе ацетата натрия на синюю:



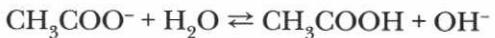
Описанное явление называется **гидролизом**.

Гидролиз («разложение водой») охватывает большой круг явлений, распространенных в природе и имеющих большое практическое значение. Существует даже целая отрасль народного хозяйства — гидролизная промышленность, занимающаяся производством ценных продуктов (глюкозы, белковых дрожжей) из непищевого сырья — древесных опилок, соломы, кукурузных кочерыжек и т. п.

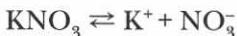
Мы пока познакомимся лишь с одним частным случаем, а именно с гидролизом солей. Разобранный выше пример позволяет сформулировать определение.

| **Гидролиз соли** — взаимодействия ионов соли с водой с образованием малодиссоциирующих электролитов.

Уравнение гидролиза ацетата натрия можно записать следующим образом:



Из определения ясно, что для предсказания возможности протекания гидролиза необходимо анализировать состав соли с целью выяснения вопроса: какие электролиты (сильные или слабые) могут быть образованы ее ионами в процессе обменного взаимодействия с водой? Отсюда становится понятным сохранение фиолетовой окраски лакмуса в растворе нитрата калия. При диссоциации этой соли:

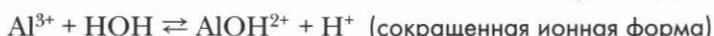
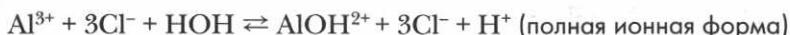


образуются ионы, не способные в растворе связывать ионы водорода или гидроксид-ионы, поскольку в результате ассоциации образовались бы молекулы сильных электролитов — гидроксида калия и азотной кислоты, которые тут же диссоциируют вновь.

Покраснение лакмуса в растворе соли алюминия объясняется тем, что катионы алюминия в водном растворе взаимодействуют с водой, связывая гидроксид-ионы. Накопление ионов водорода определяет кислую реакцию среды, в которой лакмус становится красным.

Поскольку катион алюминия трехзаряден, гидролиз может протекать по ступеням.

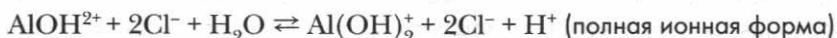
Первая ступень гидролиза:



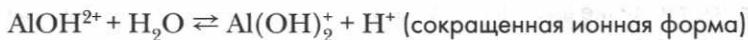
ион
дигидроксоалюминия



Вторая ступень гидролиза:



ион
гидроксоалюминия



При прохождении гидролиза по первым двум ступеням происходит столь значительное накопление ионов водорода (гидроксония H_3O^+), что в соответствии с принципом Ле Шателье равновесие смещается влево, и по третьей ступени гидролиз уже не протекает. При обычных условиях гидролиз в наибольшей степени идет по первой ступени, поэтому мы ограничимся написанием уравнений гидролиза по первой ступени.

По способности к гидролизу все соли на основе их состава могут быть разделены на четыре группы (табл. 6).

Таблица 6. Гидролиз солей

Состав соли		Примеры	Способность к гидролизу	Уравнение реакции гидролиза	Реакция среды
катион	анион				
1	2	3	4	5	6
Сильного основания	Сильной кислоты	$\text{BaCl}_2, \text{NaBr}, \text{K}_2\text{SO}_4$	Не гидролизуется	—	Нейтральная

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5	6
Слабого основания	Слабой кислоты	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Гидролизуется в наибольшей степени	$\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Зависит от степени диссоциации (α) образующихся продуктов
Сильного основания	Слабой кислоты	Na_2CO_3 , K_2SO_3 , CH_3COONa	Гидролизуется	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	Щелочная
Слабого основания	Сильной кислоты	ZnCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4	Гидролизуется	$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{H}^+$	Кислая

Химические реакции в свете трех теорий: атомно-молекулярного учения, электронного строения атома, теории электролитической диссоциации

(Дополнительный материал к главам 1 и 2)

Мы познакомились с несколькими научными теориями, возникшими в разное время, сменившими друг друга или дополнившими и обогатившими одна другую. Посмотрим, как с позиций разных теорий рассматривается важнейшее понятие химии — химическая реакция (табл. 7).

Таблица 7. Химическая реакция с позиций разных изученных теорий

Теория и время ее создания	Уровень структурной организации веществ	Структурные изменения, происходящие в ходе реакции	Пример
1	2	3	4
Атомно-молекулярное учение (60-е гг. XIX в.)	Атомы, молекулы	Перегруппировка неизменяющихся в процессе реакции атомов	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Окончание таблицы 7

1	2	3	4
Теория электронного строения вещества (XX в.)	Атомы, протоны, электроны, ионы, молекулы	Переход электронов. Реакции делятся на электронодинамичные и электроностатичные. В первых осуществляется переход электронов, т. е. электронные оболочки атомов изменяются в электронодинамичных реакциях	$2\text{Cu}^0 + \text{O}_2 \xrightarrow{\quad \downarrow^{4e^-} \quad} 2\text{Cu}^{+2} \text{O}^{-2}$
Теория электролитической диссоциации (конец XIX в.)	Молекулы, ионы, кристаллы	Разрушение кристаллических решеток исходных веществ. Образование ионов. Гидратация ионов. Образование кристаллической решетки продуктов реакции	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{Na}^+ + \text{NO}_3^-$ $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

Эти теории опираются на различные факты, закономерности и, соответственно, имеют различные области применимости (табл. 8).

Таблица 8. Области применимости теорий

Теория	Процессы, описываемые теорией	Основные характеристики веществ, учитываемые теорией	Приложение теории
1	2	3	4
Атомно-молекулярное учение	Взаимодействие молекул на основе закона сохранения массы	Количество, вид и масса атомов веществ, участвующих в реакции	Возможность расчета массы и количества веществ, участвующих в реакции

Окончание таблицы 8

1	2	3	4
Теория электронного строения вещества	Реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов	Строение: тип и энергия связи, структура кристаллических решеток реагирующих и образующихся веществ	Качественное и количественное описание химических процессов. Прогнозирование: состава, строения, свойств продуктов реакции; энергетических изменений в ходе реакции; возможности изменения направления, скорости протекания реакции. Запись соответствующих уравнений реакций
Теория электролитической диссоциации	Реакции электролитов в растворах		

Элементы-неметаллы и их важнейшие соединения

В процессе изучения химии вы уже ознакомились со многими неметаллическими элементами и их соединениями. Наиболее известные вам неметаллы — водород, кислород и их уникальное соединение — вода. В 8 классе на примере VII группы главной подгруппы периодической системы вы ознакомились с семейством неметаллических элементов — галогенами, с их свойствами. В этом разделе вы получите целостные представления об элементах-неметаллах. Учитывая, что вы имеете некоторый запас знаний о них, умеете использовать периодическую систему Д.И. Менделеева, мы изменим привычный порядок изложения и пойдем в изучении неметаллов не от частного к общему, а, наоборот, от их общих свойств к ознакомлению с их группами, а затем и с конкретными представителями групп неметаллов. Такой подход называют *дедуктивным*.

Глава 3

Общая характеристика неметаллов

§ 12. Элементы-неметаллы в периодической системе Д.И. Менделеева и в природе



- По каким признакам можно разделить все химические элементы?
- Как различаются по строению атомов элементы металлов и неметаллов?
- Чем элементы-неметаллы отличаются от простых веществ-неметаллов?
- Где в периодической системе размещаются неметаллические элементы и где металлические, каких больше?
- Какие неметаллы наиболее распространены в природе?

Рассмотрим положение элементов-неметаллов в периодической системе. Уточним вначале *их место в периодах*. Элементы-неметаллы находятся в правом верхнем углу периодической системы, занимая большую часть малых периодов и размещаясь в конце нечетных рядов больших периодов. С увеличением порядковых номеров неметаллические свойства этих элементов усиливаются. Причину следует искать в изменении электронных структур их атомов: с увеличением порядкового номера их внешний электронный слой последовательно увеличивается на один p -электрон, от p^1 до p^6 , за исключением элементов первого периода Н—Не, у которых электроны заполняют лишь $1s$ -орбиталь (табл. 9).



- Почему фтор является самым активным неметаллом?

Таблица 9. Электронное строение атомов элементов-неметаллов второго периода

IIIА	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
B $1s^2 2s^2 2p^1$ 	C $1s^2 2s^2 2p^2$ 	N $1s^2 2s^2 2p^3$ 	O $1s^2 2s^2 2p^4$ 	F $1s^2 2s^2 2p^5$ 	Ne $1s^2 2s^2 2p^6$
$2s$ $2p$ 	$2s$ $2p$ 	$2s$ $2p$ 	$2s$ $2p$ 	$2s$ $2p$ 	$2s$ $2p$

■ Обратите внимание, что у атомов первых элементов-неметаллов второго периода (B, C, N) число неспаренных p -электронов нарастает, достигая максимума у азота, а затем уменьшается. У неона, завершающего второй период, все электроны внешнего слоя (валентные электроны) спарены. Подобное строение имеют и другие атомы элементов, завершающих периоды (Ar, Kr, Xe, Rn), у которых все s - и p -орбитали внешнего слоя заняты спаренными электронами, образующими устойчивую восьмиэлектронную структуру $ns^2 np^6$. При обычных условиях их простые вещества, как правило, не вступают в химические реакции и представляют собой одноатомные газы. Поэтому их часто называют **инертными газами** или **благородными газами**. Последнее название более целесообразно, так как известны некоторые соединения этих элементов (например, XeO_4 , RnF_6 и др.).

Итак, элементы-неметаллы расположены в IIIА–VIIА-группах периодической системы.

Вместе с тем не все A-группы периодической системы состоят из элементов-неметаллов. Их число в главной подгруппе возрастает с увеличением ее номера. Так, в IIIА-группе находится только один элемент-неметалл (бор), в IVA-группе их два (углерод и кремний), в VA-группе – три элемента и т. д. В VIIА-группе уже все элементы – неметаллы. Это известные вам галогены. VIIА-группу занимают благородные газы. Их также относят к неметаллам.

Проведенный анализ положения элементов-неметаллов в периодической системе Д.И. Менделеева позволяет сделать следующие выводы.

Элементы-неметаллы расположены в правом верхнем углу периодической системы, границы которого определяются условной диагональю, соединяющей знак бериллия (самый верхний элемент слева) и знак астата (см. нижнюю строку). Самый активный неметалл – фтор (рис. 12).

					(H)	He
Be	B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar	
	As	Se	Br	Kr		
	Te	I	Xe			
	At	Rn				

Рис. 12. Положение элементов-неметаллов в периодической системе Д.И. Менделеева

? Почему водород в равной мере занимает свое место как в IA-группе элементов, так и в VIIA-группе? Аргументируйте ответ.

Рассмотрим периодическое изменение некоторых свойств элементов-неметаллов на примере третьего периода (табл. 10).

Таблица 10. Изменение свойств атомов элементов-неметаллов третьего периода

Свойства	Si	P	S	Cl
Порядковый номер (Z)	14	15	16	17
Электронная структура атома	$\dots 3s^2 3p^2$	$\dots 3s^2 3p^3$	$\dots 3s^2 3p^4$	$\dots 3s^2 3p^5$
Радиус атома, нм	0,117	0,111	0,104	0,099
ОЭО атома элемента	1,90	2,19	2,58	3,16
Высшая положительная степень окисления	+4 (SiO_2)	+5 (P_2O_5)	+6 (SO_3)	+7 (Cl_2O_7)
Отрицательная степень окисления	-4 (SiH_4)	-3 (PH_3)	-2 (H_2S)	-1 (HCl)
Неметаллический характер элемента	↗ усиливается			

? Сделайте выводы об изменении свойств атомов элементов этого периода и укажите причину этих изменений.

Для этих элементов характерны газообразные водородные соединения и высшие кислородные соединения кислотного характера. Формы и свойства водородных и высших кислородных соединений зависят от характерных степеней окисления данного элемента.

Анализ свойств элементов-неметаллов по их положению в главных подгруппах. У всех элементов-неметаллов одной А-группы одинаковое число внешних электронов при разном количестве электронных слоев в атомах. Число электронов внешнего слоя у атомов элементов одной А-группы равно номеру группы, в которой они располагаются. Их числу соответствует и высшая степень окисления элемента в кислородных соединениях, а также форма последних.

Рассмотрим закономерности изменения некоторых свойств элементов-неметаллов на примере уже изученной вами подгруппы галогенов (табл. 11).

Таблица 11. Изменения некоторых свойств атомов элементов VIIA-группы

Элемент	Z	A_r	Электронная структура атома	Радиус атома, нм	ОЭО	Степень окисления		Усиление неметаллических свойств
						высшая	низкая	
Фтор F	9	19,0	$\dots 2s^2 2p^5$	0,072	3,98	0	-1	
Хлор Cl	17	35,5	$\dots 3s^2 3p^5$	0,099	3,16	+7	-1	
Бром Br	36	79,9	$\dots 4s^2 4p^5$	0,114	2,96	+7 (+5)	-1	
Иод I	53	126,9	$\dots 5s^2 5p^5$	0,136	2,66	+7	-1	
Формы соединений						R_2O_7	HR	

Распространение элементов-неметаллов в природе. Распространение неметаллов на Земле и в космосе различно. Их содержание обычно выражается в массовых или атомных долях. Среднее относительное содержание химического элемента в какой-либо природной среде называется его *распространенностью*.

Наиболее распространенными элементами земного шара являются кислород, кремний и азот. Другие элементы-неметаллы встречаются в природе в значительно меньшем количестве.

■ Кислород составляет примерно половину общей массы элементов, образующих земную кору ($\approx 49,13\%$). Кислород является также составной частью атмосферы, он занимает $\frac{1}{5}$ часть ее объема ($\approx 21\%$). Выдающаяся роль кислорода в жизни природы явилась причиной того, что кислород, по выражению Я. Берцелиуса, «сделался осью, вокруг которой вращается вся земная химия».

Вторым по распространенности на Земле элементом после кислорода является **кремний**. Масса земной коры более чем на четверть (27,6%) состоит из кремния, который образует самые разнообразные природные соединения с кислородом вследствие своего особенного сродства к кислороду. Это не только основополагающий элемент царства минералов, но и элемент, играющий огромную роль в жизни растений и животных, в научно-техническом прогрессе общества.

К распространенным элементам природы следует отнести и **азот**. Жизнь на Земле многим обязана азоту. Бросается в глаза резкое несоответствие между содержанием этого элемента в земной коре (литосфере) — 0,01% и в атмосфере — 75,6% по массе или 78,09% по объему. В общем-то мы обитаем в азотной атмосфере, умеренно обогащенной кислородом. Кислород и азот в обычных условиях не взаимодействуют между собой, что имеет большое значение для жизни на Земле.

В малых количествах в атмосфере встречаются и **инертные газы**. В составе воздуха их около 1% (0,94%) по объему. Они также при обычных условиях не реагируют с другими компонентами воздуха.

Хорошо вам известный элемент **водород** распространен в земной коре значительно меньше, чем перечисленные выше элементы, он составляет лишь 1% (по массе). В атмосфере водород присутствует в незначительных количествах. На Земле он относился бы к крайне редким элементам, если бы большие массы водорода не сосредоточивались в гидросфере в виде его самого распространенного соединения — воды. Во Вселенной водород является господствующим элементом. Его особая роль в жизни Вселенной заключается в том, что водород является источником энергии, питающей Солнце и звезды.

Углерод встречается в природе как в виде аллотропных модификаций (графит, алмаз), так и в виде разнообразных соединений (углекислый газ, соли и органические вещества). Вам хорошо известны такие природные соединения углерода, как известняки, сланцы, графит, торф, нефть, уголь и др. Вместе с тем в земной коре на долю углерода приходится всего лишь 0,001% всей ее массы, а в воздухе углекислый газ CO_2 занимает лишь 0,03% его объема. Помимо Земли углерод обнаружен в метеоритах, в атмосфере молодых звезд.

В значительно меньших количествах в природе встречаются элементы-неметаллы — фосфор, сера и др.

Как и многие элементы, неметаллы имеют изотопы. В природе элементы-неметаллы находятся в виде смеси изотопов (см. учебник химии для 8 класса).

Химические элементы и их природные соединения, распространение их в земной коре и — насколько возможно — на земном шаре в целом изучает наука геохимия.

Элементы и образованные ими вещества, как формы их существования, составляющие живую и неживую природу, включаются в разные **биогеохимические циклы** — круговороты. Элементы, входящие в состав организмов и выполняющие важные биологические функции, называются **биогенными**. Основными биогенными элементами являются кислород, углерод, водород, азот, фосфор и некоторые другие.

Круговорот биогенных элементов в биосфере представляет собой переход их из минеральной формы в живую материю и наоборот за счет множества химических, геохимических и биохимических превращений.

С круговоротом перечисленных выше элементов вам предстоит познакомиться при дальнейшем изучении неметаллов.

Основные понятия. Элементы-неметаллы: их положение в периодической системе Д.И. Менделеева • Инертные газы • Распространенность в природе

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие элементы и по каким признакам относятся к неметаллическим?
- ▲ 2. Какое место занимают неметаллы в периодической системе?
- ▲ 3. Назовите элементы-неметаллы, наиболее распространенные в земной коре, в атмосфере, составьте таблицу или диаграмму их распространенности.

- 4. Сравните строение атомов и свойства кислорода и фтора. Почему для них не характерны соединения формы RO_3 и R_2O_7 ?
- 5. Сравните строение атомов и свойства кислорода и серы. Укажите их сходство и различия.
- * 6. Элемент R имеет высший оксид R_2O_5 кислотного характера и образует газообразный гидрид RH_3 . Однако его высшая валентность в кислородных соединениях не V, а IV. Какой это элемент?
- * 7. Подготовьте краткое сообщение об использовании радиоизотопов элементов-неметаллов в медицине и сельском хозяйстве.
- * 8. Используя энциклопедическую, журнальную и научно-популярную литературу, составьте общую характеристику выбранного вами элемента-неметалла.

Выводы

1. Элементы-неметаллы расположены в IIIA-VIIA-группах периодической системы Д.И. Менделеева, занимая ее верхний правый угол.
2. Во внешнем электронном слое атомов элементов-неметаллов находится от трех до восьми электронов.
3. Неметаллические свойства элементов усиливаются в периодах и ослабевают в A-группах с увеличением порядкового номера элемента.
4. Элементы-неметаллы обладают высокими значениями ОЭО и сродства к электрону по сравнению с элементами-металлами.
5. В отличие от элементов-металлов неметаллы образуют газообразные водородные соединения формы: RH_4 , RH_3 , H_2R , HR .
6. Высшие кислородные соединения неметаллов имеют кислотный характер (кислотные оксиды и гидроксиды). Формы оксидов: RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 ; формы соответствующих им кислот: H_2RO_3 , HRO_3 , H_2RO_4 , HRO_4 . Далеко не все из этих соединений устойчивы.
7. Атомы элементов-неметаллов способны как принимать электроны, проявляя окислительные функции, так и отдавать их, проявляя восстановительные функции.

§ 13. Простые вещества-неметаллы, их состав, строение, общие свойства и способы получения

- Какие вещества называются простыми, а какие сложными?
- С помощью какого типа химической связи образуются простые вещества-неметаллы?
- В какие реакции вступают простые вещества-неметаллы?

Состав и агрегатное состояние неметаллов. Вы уже знакомы со многими простыми веществами-неметаллами: кислородом, водородом, галогенами. Это вещества, в молекулах которых атомы одного и того же химического элемента связаны между собой ковалентной неполярной связью. С помощью этой связи образуются разные по составу и строению простые вещества-неметаллы. Одни из них в обычных условиях существуют в виде двухатомных молекул (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 и др.), другие образуют более сложные по составу молекулы (так, у фосфора они состоят из четырех атомов, а у ромбической серы — из восьми и т. д.), а также есть простые вещества, представляющие собой атомные агрегаты (кремний, углерод в виде алмаза и графита и др.).

В обычных условиях неметаллы существуют в различных агрегатных состояниях: в виде газов, состоящих из одноатомных (инертные газы), двухатомных (кислород, водород, фтор, хлор, азот и др.), трехатомных молекул (озон), и в виде жидкости — бром; в виде твердых кристаллических и аморфных веществ (кремний, углерод и др.).

Строение твердых неметаллов также различно: одни имеют молекулярное, другие немолекулярное строение. Многие **простые вещества-неметаллы** в твердом состоянии имеют **молекулярный** тип кристаллической решетки. Из известных вам неметаллов углерод и кремний имеют **атомный тип** кристаллической решетки, в которой атомы связаны между собой прочной ковалентной связью, имеющей высокую энергию, например алмаз. Поэтому вещества с атомной кристаллической решеткой имеют высокие температуры плавления и кипения. Для молекулярных веществ характерен **молекулярный тип** кристаллической решетки, где связь между составляющими ее частицами (молекулами) осуществляется сравнительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями, которые обусловливают их некоторые физические свойства: малую прочность, сравнительно низкую температуру плавления и кипения, а следовательно, и высокую летучесть.

Молекулярные вещества находятся при обычных условиях в газообразном (кислород, азот и др.) и твердом состоянии (фосфор, сера и др.).

Вспомните свойства кристаллического иода.

■ Иод — твердое темно-серое кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском. При нагревании легко возгоняется, образуя фиолетовые пары. При быстром повышении температуры он плавится ($t_{пл} = 114^{\circ}\text{C}$) и кипит ($t_{кип} = 184^{\circ}\text{C}$).

Некоторые неметаллы в твердом виде существуют не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии. **Аморфные вещества** представляют собой агрегаты частиц, расположенных более беспорядочно, чем в кристалле. В отличие от кристаллических веществ, имеющих определенную температуру плавления и кипения, аморфные вещества плавятся в интервале температур. В зависимости от условий, при которых происходит переход из расплавленного состояния в твердое, одно и то же вещество можно получить как в кристаллическом, так и в аморфном виде. Так, например, при прокаливании диоксида кремния SiO_2 с магнием можно получить бурый порошок аморфного кремния. Вещества в аморфном состоянии отличают более высокая химическая активность по сравнению с веществами в кристаллическом состоянии.

Задание. Приведите примеры простых веществ, образованных атомами одного и того же химического элемента.

Некоторые неметаллы способны существовать в виде нескольких простых веществ. Примером может служить элемент углерод и его простые вещества: алмаз, графит и др. Способность атомов одного и того же элемента образовывать несколько простых веществ называется **аллотропией**.

Свойства аллотропных видоизменений элемента зависят от того, как и в каком количестве связываются между собой атомы в данном веществе (кислород O_2 , озон O_3) и как они расположены в пространстве (алмаз и графит).

Явление аллотропии широко распространено у неметаллов. В дальнейшем вы узнаете, что все элементы VIA-группы образуют несколько аллотропных форм.

Простые вещества-неметаллы отличаются по своему составу, строению и агрегатному состоянию, характеризуются широким диапазоном физических свойств и способностью к аллотропии.

Химические свойства и получение неметаллов

Задание. Приведите примеры химических реакций неметаллов.

Почему они являются окислительно-восстановительными?

В процессе изучения химии вы уже познакомились со многими химическими реакциями неметаллов, в которых проявляются их **химические свойства**.

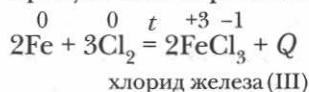
Все реакции неметаллов (кроме аллотропных превращений) относятся к окислительно-восстановительным.

Убедимся в этом, рассмотрев, какие функции выполняют в окислительно-восстановительных реакциях неметаллы, с какими веществами они взаимодействуют.

1. Взаимодействие неметаллов с металлами. Вы уже знаете, что многие металлы горят в кислороде и хлоре.

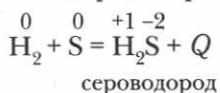
Задание. Опишите реакции кислорода, серы, хлора и других неметаллов с металлами. Составьте уравнения этих реакций методом

электронного баланса (см. учебник химии для 8 класса). Назовите продукты этих реакций. Например:



2. Взаимодействие неметаллов с водородом. Неметаллы взаимодействуют с водородом. Эти реакции – окислительно-восстановительные (водород является восстановителем), экзотермические. Но характер их протекания зависит от условий. Так, например, кислород и хлор могут спокойно реагировать с водородом, а могут и со взрывом (см. учебник химии для 8 класса).

С водородом реагируют и другие неметаллы, например сера:



Поскольку в школьных условиях демонстрация этих реакций не безопасна, дадим их описание.



Демонстрационный опыт. Горение водорода в кислороде и в хлоре. Если проверенный на чистоту водород поджечь у конца газоотводной трубы от прибора, в котором его получают, и внести пламя в сосуды (рис. 13), наполненные один кислородом, а другой хлором, то водород продолжает гореть в этих газах с изменением характера пламени. Если же поджечь смесь водорода и кислорода («гремучий газ») или смесь водорода и хлора, то их реакция происходит со взрывом (цепная реакция).

В данном случае изменение условий повлекло за собой изменение характера взаимодействия, но продукты реакции в обоих случаях будут те же самые. В реакции с кислородом это вода, а с хлором образуется «туман», состоящий из капелек соляной кислоты:

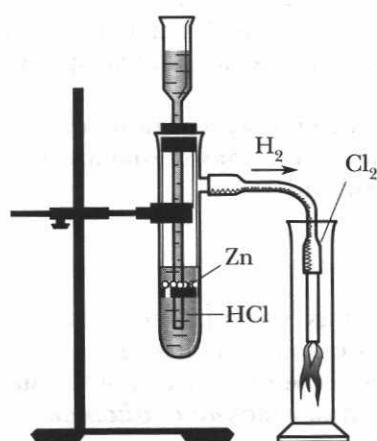
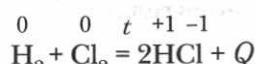
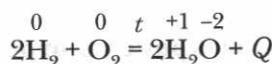
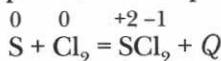


Рис. 13. Горение водорода
в хлоре

3. Взаимодействие неметаллов с другими неметаллами. В этом случае неметаллы могут выступать в качестве как окислителей, так и восстановителей. Например, при взаимодействии с водородом сера – окислитель (см. свойство 2), а в реакции с хлором она – восстановитель:



Задание. Вы наблюдали, как сгорают в кислороде уголь и фосфор. Охарактеризуйте эти реакции и напишите их уравнения.

4. Взаимодействия неметаллов со сложными веществами. Со многими реакциями этого вида вы встречались при изучении процессов горения, химических свойств галогенов, серы и др. Приведем примеры:

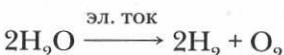
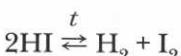


Неметаллы как простые вещества взаимодействуют с металлами, с неметаллами и со сложными веществами. Эти реакции являются окисительно-восстановительными.

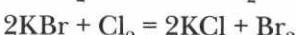
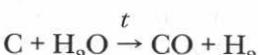
■ Общие способы получения неметаллов.

Неметаллы как простые вещества можно получить различными способами:

а) разложением сложных веществ:



б) вытеснением их из сложных веществ (реакция замещения):



Основные понятия. Простые вещества-неметаллы • Состав и структура неметаллов • Аллотропия неметаллов • Химические свойства и способы получения неметаллов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры простых веществ-неметаллов. Какое строение имеют их кристаллические решетки?
- ▲ 2. Что такое аллотропия? Приведите примеры аллотропии некоторых неметаллов.
- 3. Какого типа кристаллические решетки у неметаллов в твердом состоянии? Приведите примеры веществ с разными типами решеток, дайте сравнительную характеристику их физических свойств.
- 4. Перечислите основные химические свойства неметаллов. Какие общие признаки в их проявлении вы можете указать?
- * 5. Предложите схему, обобщающую физические и химические свойства неметаллов и их связь со строением этих веществ.

§ 14. Водородные и кислородные соединения неметаллов

■ ? Приведите примеры формул высших кислородных и летучих водородных соединений элементов 3-го периода. Для атомов каких элементов характерны такие водородные соединения?

Приведенные в нижней части периодической системы Д.И. Менделеева общие формулы высших кислородных и летучих водородных соединений элементов разных групп отражают типичные для этих групп элементов формы их соединений. Понятие «форма соединений» ввел в химию Д.И. Менделеев.

Общие формулы отражают состав соединений, типичный для целой группы или подгруппы элементов.

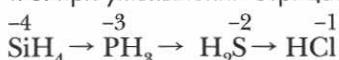
Задание. Опираясь на общие формулы водородных и кислородных соединений элементов 3-го периода, отметьте закономерные изменения состава и свойств этих соединений, а также изменения характера элементов.

Элементы-неметаллы, в отличие от металлов, имеют **газообразные водородные соединения**.

Их состав зависит от степени окисления неметалла (HCl , H_2O , PH_3 , CH_4 и др.).

При рассмотрении свойств летучих водородных соединений неметаллов в соответствии с их положением в периодах периодической системы можно наблюдать некоторые общие закономерности в изменении их свойств (полярность, растворимость, характер водородных и кислородных соединений).

■ Так, полярность молекул газообразных водородных соединений у элементов 3-го периода возрастает с увеличением ОЭО атомов при переходе от IV группы к VII, т. е. при уменьшении отрицательной степени окисления центрального атома:



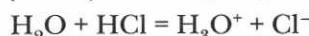
В этом же порядке возрастают растворимость соединений в воде, их кислотность и прочность.

Вы уже знакомы с хорошей растворимостью хлороводорода в воде.



Опыт. Еще раз обратимся к хорошо известному вам опыту по растворению хлороводорода в воде (см. учебник химии для 8 класса). Напомним, что в 1 л воды растворяется около 400 л хлороводорода. Вода с силой врывается в разреженное пространство, образовавшееся в сосуде, и бьет фонтаном, заполняя склянку. Добавленный в водный раствор лакмус краснеет, что доказывает образование кислоты.

Рассмотрим сущность этого процесса: молекулы хлороводорода полярны, хорошо растворимы в воде и диссоциируют в ней по уравнению:



При взаимодействии с водой каждая молекула хлороводорода отдает молекуле воды протон (катион водорода), который присоединяется к ней по донорно-акцепторному механизму, образуя ион гидроксония H_3O^+ . Именно от этого иона зависят кислотные свойства раствора хлороводорода (см. § 5).

В периодах слева направо усиливается кислотный характер водородных соединений неметаллов:

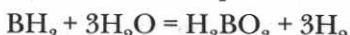


В А-группах полярность молекул, растворимость и основной характер водородных соединений неметаллов в воде, наоборот, уменьшаются при переходе сверху вниз:



По отношению к воде летучие водородные соединения неметаллов можно разделить на три группы:

- хорошо растворяющиеся в воде с диссоциацией на ионы (HCl , HBr , HI , H_2S , H_2Se , NH_3), проявляющие при этом кислотные или основные свойства;
- соединения, разлагаемые водой. К ним относятся летучие водородные соединения бора, кремния, германия. Они подвергаются гидролизу с образованием свободного водорода и кислот:



- летучие водородные соединения неметаллов, не взаимодействующие с водой (например, фосфин — водородное соединение фосфора, метан — водородное соединение углерода и др.).

Газообразные водородные соединения, присущие *p*-элементам главных подгрупп, подчеркивают их неметаллический характер.

К другой группе соединений, характеризующих свойства неметаллов, относятся **высшие кислородные соединения** — оксиды: R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3 , R_2O_7 .

Кислотные оксиды по своему агрегатному состоянию могут быть газообразными (CO_2 , SO_2), твердыми (SiO_2) и жидкими (SO_3) (см. учебник химии для 8 класса, § 30).

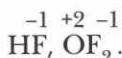
Высшие оксиды неметаллов обычно являются кислотными оксидами, еще их называют ангидридами кислот. Им соответствуют гидроксиды, относящиеся к кислотам: H_3RO_3 , H_2RO_3 , HRO_3 (H_3RO_4), H_2RO_4 , HRO_4 .

Установим периодические закономерности изменения свойств кислородных соединений неметаллов в периодах и А-группах.

С увеличением порядкового номера Z (или заряда ядра атомов) элементов в *периодах* кислотный характер высших оксидов и гидроксидов неметаллов усиливается, в А-группах — ослабевает.

■ Некоторые неметаллы могут проявлять в соединениях различные степени окисления; кроме положительной степени окисления, соответствующей номеру группы, и от-

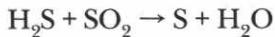
рицательной, равной разности между числом 8 и номером группы, у них существуют еще промежуточные положительные степени окисления, равные разности между номером группы и числом 2. Так, для элементов-неметаллов IV, V, VIA-групп промежуточные степени окисления соответственно равны +2, +3, +4 (CO , P_2O_3 , SO_2). У галогенов проявляются все степени окисления от +7 до +1, которые различаются между собой также на 2 единицы (в группе галогенов только фтор имеет в соединениях одну степень окисления, равную -1):



Основные понятия. Высшие кислородные и водородные соединения неметаллов и их формы • Периодичность изменения свойств высших гидридов и гидроксидов неметаллов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Для каких элементов характерны летучие водородные соединения?
- 2. Как объяснить уменьшение основных свойств в ряду следующих водородных соединений неметаллов: NH_3 , PH_3 , AsH_3 ?
- 3. Как изменяется характер водородных соединений у элементов A-групп сверху вниз (на примере VIA или VIIA-групп)?
- 4. В ряду летучих водородных соединений неметаллов: PH_3 , H_2S , HCl – свойства (слева направо) изменяются следующим образом:
 - основные свойства ослабевают, кислотные усиливаются;
 - основные свойства усиливаются, кислотные ослабевают;
 - ослабевают и основные, и кислотные свойства;
 - усиливаются и основные, и кислотные свойства.
- Выберите правильные характеристики свойств.
- 5. Почему единственное соединение фтора с кислородом называют фторидом кислорода, а не оксидом фтора?
- 6. Водородные и кислородные соединения неметаллов могут реагировать друг с другом, например сероводород и оксид серы (IV):



Каков характер этого взаимодействия и какие функции выполняют в этом процессе водородное и кислородное соединения серы? Рассставьте коэффициенты в уравнении реакции.

Глава 4

Подгруппа кислорода и ее типичные представители

§ 15. Общая характеристика элементов подгруппы кислорода и их простых веществ

Что называют группой элементов? По каким признакам элементы объединяются в группу?

Выделите известные вам закономерности в изменении свойств элементов главной подгруппы.

По каким общим признакам элементы объединяются в подгруппы?

К **VIA-группе** периодической системы относятся элементы-неметаллы: кислород, сера, селен, теллур, а также металлический радиоактивный элемент – полоний. Элементы главной подгруппы VI группы принято называть *халькогенами*. Слово «халькогены» в переводе с греческого означает «руды рождающие».

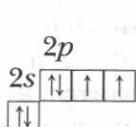
■ Распространенность этих элементов в земной коре неравномерна. Как вы уже знаете, самым распространенным элементом на Земле является кислород. Серы – уже не столь распространенный элемент ($0,03\%$), а селен и теллур относятся к рассеянным элементам (содержание селена в земной коре $5 \cdot 10^{-6}\%$, а теллура $5 \cdot 10^{-7}\%$).

Сколько электронов на внешнем уровне у элементов VIA-группы и какие орбитали они занимают? Установите сходство и различие в электронных структурах атомов кислорода и серы.

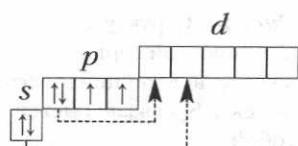
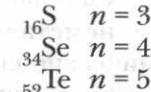
У атомов элементов VIA-группы сходное строение внешнего электронного слоя, на котором находятся шесть валентных электронов – ns^2np^4 . Этим определяется сходство их химических свойств. В соединениях с водородом и металлами они проявляют степень окисления –2 (H_2Se , ZnS), а в соединениях с активными неметаллами – обычно +4 и +6 (SeO_2 , SO_3 и др.). Для кислорода не типична положительная степень окисления, равная номеру группы, поскольку это элемент второго периода, у которого *s*- и *p*-орбитали заняты электронами, а *d*-подуровня у атомов элементов второго периода нет. Наиболее характерна для кисло-

рода степень окисления –2 (CaO , H_2O и др.), кроме соединения с фтором OF_2 , где степень окисления кислорода +2. Иная картина наблюдается у элементов третьего и последующих периодов VIA-группы. За счет *d*-орбитали их высшая положительная степень окисления равна номеру группы (+6).

${}_8O$ $n = 2$



${}^{16}S$ $n = 3$



Все простые вещества, образованные атомами элементов VIA-группы, уступают в своей активности галогенам. Свойства этих элементов также находятся в периодической зависимости от порядкового номера Z и номера периода, в котором находится элемент.

Неметаллические свойства наиболее ярко выражены у кислорода и серы, селен и теллур проявляют их в меньшей степени, а полоний уже металл (табл. 12).

Таблица 12. Важнейшие характеристики атомов элементов-неметаллов подгруппы кислорода

Элемент	Знак	Z	A_r	Строение внешнего слоя	Радиус атома, нм	ОЭО	Неметаллический характер простых веществ
Кислород	O	8	16,0	$2s^2 2p^4$	0,066	3,5	
Сера	S	16	32,1	$3s^2 3p^4$	0,104	2,6	
Селен	Se	34	78,9	$4s^2 4p^4$	0,117	2,5	
Теллур	Te	52	127,6	$5s^2 5p^4$	0,137	2,1	
(полоний Po – металлический радиоактивный элемент)							

С увеличением радиуса атома снижается окислительная активность и ослабевает неметаллический характер элементов в ряду: O → S → Se → Te.

Физические и химические свойства простых веществ элементов VIA-группы

Физические и химические свойства халькогенов закономерно изменяются с увеличением порядкового номера элемента (Z). На их свойства влияет

не только электронная структура атома и его радиус, но и тип кристаллической решетки вещества.

Для халькогенов характерна аллотропия. Каждый из них имеет по несколько аллотропных модификаций. Однако не все аллотропные модификации халькогенов устойчивы. Устойчивы при нормальных условиях (н. у.) у кислорода – газообразная форма, состоящая из двухатомных молекул O_2 ; у серы – твердая ромбическая модификация с восемиатомными циклическими молекулами S_8 (рис. 14).

У простых веществ элементов VIA-группы ярко, но в меньшей степени, чем у галогенов, выражены неметаллические свойства (табл. 13). Их химические свойства проявляются наиболее характерно в окислительно-восстановительных реакциях. В зависимости от другого реагента

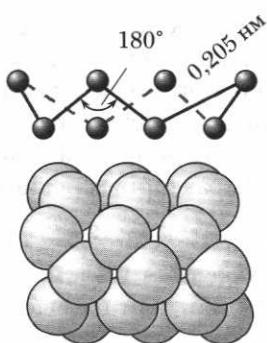


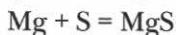
Рис. 14. Структура ромбической серы, в которой слои циклических молекул S_8 связаны между собой

Таблица 13. Строение и свойства простых веществ в устойчивой аллотропной форме

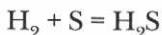
Строение и свойства	Кислород	Сера	Селен	Теллур
Устойчивая аллотропная модификация	Двухатомные молекулы газа	Ромбическая	Твердые вещества	
Состав	O_2	S_8 восьмиатомные кольцевые молекулы	Сложные спиралевидные молекулы: Se_n и Te_n	
Химическая связь	Ковалентная неполярная		Ковалентная неполярная и частично слабая металлическая	
Тип и форма кристаллической решетки	В твердом виде молекулярная	Молекулярная	Атомные с элементами металлической	
Агрегатное состояние (н. у.)	Газ	Твердые вещества	Твердые вещества	
Цвет	Бесцветный	Желтый	Темно-серый	Серебристый
Электропроводность	Диэлектрики	Полупроводники; электропроводность в темноте меньше, чем на свету		
Плотность, г/см ³	1,1 (ж.)	2,07	4,8	6,34
$t_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$	-218,9	119	220,2	452
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	-182,96	444,6	666,0	1396

и условий протекания реакции они могут выступать в роли как окислителя, так и восстановителя.

Как окислители халькогены сравнительно легко взаимодействуют с металлами, образуя **бинарные соединения**: сульфиды (Na_2S , MgS), селениды (Na_2Se), теллуриды (Na_2Te):



С водородом халькогены образуют летучие **водородные соединения – халькогениды** H_2R (H_2S , H_2Se , H_2Te):



Все они имеют отвратительный удешливый запах и токсичны.

Водные растворы халькогенидов – кислоты. Свойства водородных соединений, несмотря на определенное их сходство, также закономерно изменя-

ются в подгруппе с увеличением порядкового номера элемента (Z) и радиуса его атома.

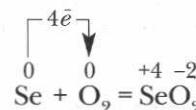
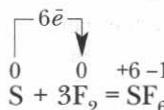
Прочность химической связи уменьшается,
устойчивость молекул уменьшается



Водные растворы – кислоты

Сила кислот увеличивается

С кислородом и другими более активными неметаллами атомы элементов VIA-группы (кроме кислорода) проявляют степени окисления +2, +4 и +6, вступая во взаимодействия с ними как восстановители:



Наиболее типичны для них **кислородные соединения** – кислотные оксиды и соответствующие им кислоты (табл. 14).

Таблица 14. Кислородные соединения элементов-неметаллов VIA-группы

Химический элемент	Соединения со степенью окисления +4		Соединения со степенью окисления +6		Сила кислот
	диоксиды RO_2	диоксиды RO_2	триоксиды RO_3	кислоты	
${}^{16}\text{O}_{_8}$	–	–	–	–	
${}^{32}\text{S}_{^{16}}$	+4 SO_2 (г.)	+4 H_2SO_3	+6 SO_3	+6 H_2SO_4	
${}^{79}\text{Se}_{^{34}}$	+4 SeO_2 (тв.)	+4 H_2SeO_3	+6 SeO_3	+6 H_2SeO_4	
${}^{127}\text{Te}_{^{52}}$	+4 TeO_2 (тв.)	+4 H_2TeO_3	+6 TeO_3	+6 H_2TeO_4	убывает
	-истая кислота (сернистая, теллуристая)		-ая, -овая кислота (серная, селеновая)		

Основные понятия. VIA-группа и ее характеристика • Свойства халькогенов и их закономерные изменения в подгруппе • Важнейшие соединения халькогенов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие элементы относят к VIA-группе, какие из них халькогены и почему их так называют?

- 2. Объясните, почему для кислорода не характерно проявление в соединениях степени окисления +4 и +6.
- 3. Дайте сравнительную характеристику халькогенов и галогенов и укажите на закономерности изменения их свойств в подгруппе.
- 4. Составьте уравнения реакций серы, селена и теллура с кислородом и цинком. Дайте названия полученным веществам.
- 5. Напишите формулы и дайте характеристику водородных соединений халькогенов. Как изменяются их свойства в подгруппе?
- 6. Найдите сходство и различия в свойствах селена и брома, укажите их причины.
- 7. Используя знания о проводниках, полупроводниках и диэлектриках, объясните, почему электропроводность полупроводников селена и теллура увеличивается при их нагревании и освещении.
- * 8. Используя знания биологии и химии, раскройте позитивные биологические функции халькогенов и их негативное влияние на живые организмы.
- * 9. Подготовьте сообщение об одном из халькогенов.

Биологические функции халькогенов

(Дополнительный материал к § 15)

Халькогены и их соединения имеют большое значение для живых организмов. Особая роль в существовании жизни на Земле принадлежит **кислороду**, не только как самому распространенному элементу Земли, но и как сильнейшему природному окислителю. Кислород входит в состав таких жизненно важных неорганических и органических веществ, как вода, жиры, белки, углеводы. В клетках живых организмов содержится около 65 % кислорода. Кислород и его соединения незаменимы для поддержания жизни. Он играет важнейшую роль в процессах обмена веществ, в дыхании.

Сера входит в состав белков и аминокислот, содержащихся во всех животных тканях (особенно много серы содержится в волосах, шерсти, рогах, копытах). Соединения серы обнаружены в хрящах, костях, в желчи. Сера участвует в окислительно-восстановительных процессах организма. Вместе с тем повышенное содержание в окружающей среде таких соединений серы, как сероводород, сернистый газ и др., губительно действует на растения и животных.

В отличие от серы, **селен** реже встречается в биологических системах. Вместе с тем он в микродозах обнаружен в большинстве растений. Недавно обнаружено, что в селене нуждаются человек и животные. Селен часто называют «элементом зрения», поскольку он входит в состав сетчатки глаза и влияет на остроту зрения. В глазах орла содержится в 100 раз больше селена, чем у человека. В концентрациях, намного превышающих потребности организма, селен токсичен, его летучие соединения ядовиты и опасны для жизни.

§ 16. Кислород. Озон

В 8 классе вы на основе атомно-молекулярного учения и химического эксперимента изучали кислород как химический элемент и простое вещество. В этом параграфе мы рассмотрим строение кислорода с позиций электронной теории, дополним и обобщим сведения о нем.

? Что вы знаете о распространении кислорода в природе, каков основной источник его поступления в атмосферу?

Опишите физические и химические свойства кислорода.

Как получают кислород в лаборатории, где он находит применение?

Кислород — самый распространенный из элементов нашей планеты и наиболее легкий элемент VIA-группы. Он составляет 49 % массы земной коры, гидросфера и атмосфера вместе взятых: 98 % массы гидросфера и 23 % массы атмосферы, или около 21 % ее объема. Кислород входит в состав разнообразных горных пород (гранитов, гнейсов, известняков, сланцев, песка, металлических руд и др.). В воде содержится 88,9 % кислорода (по массе). Кислород как элемент — непременная часть состава тела человека, животных и растений. Так, в теле человека содержится 65 % кислорода в составе органических соединений. Кроме того, кислород как составная часть воздуха необходим для дыхания живых организмов, его отсутствие в течение нескольких минут вызывает гибель организма в результате остановки жизненно важных процессов, протекающих с участием кислорода.

Атмосферный кислород непрерывно расходуется при дыхании живых существ, в процессах горения, гниения, ржавления, в различных производственных процессах и др. Его количество в воздухе постоянно пополняется благодаря фотосинтезу.

Строение и физические свойства кислорода O_2 . Кислород — элемент 2 периода, VIA-группы. Электронная конфигурация его атома $1s^2 2s^2 2p^4$. Наличие двух неспаренных электронов обеспечивает его связи с атомами других элементов.

Атом кислорода — наиболее легкий, имеет самый малый радиус (0,6 нм) из атомов элементов этой группы, высокое значение энергии ионизации (1313 кДж/моль), большое сродство к электрону (142 кДж/моль), что обеспечивает кислороду свойство **окислителя**. Высокое значение электроотрицательности ($\Delta E = 3,5$) позволяет атому кислорода оттягивать на себя общие электронные пары от атомов других элементов, поэтому он образует ковалентные полярные связи с атомами других элементов, например в молекуле воды и в других соединениях. При этом **степень окисления** атома кислорода обычно -2. Но существуют соединения, где его степень окисления -1, например пероксид водорода H_2O_2 , и даже +2 (OF_2 — дифторид кислорода).

Молекулярный кислород O_2 – газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха, мало растворим в воде: в 100 объемах воды при 20°C растворяется около трех объемов кислорода. При нормальном давлении и температуре -183°C он снижается и при -219°C – затвердевает. В жидким и твердом состоянии имеет бледно-синюю окраску. Молекула кислорода – двухатомная, неполярная, термически очень устойчива, что объясняется высокой энергией ее связей (494 кДж/моль), она диссоциирует на атомы при температуре выше $+1500^{\circ}\text{C}$.

Химические свойства кислорода. По химической активности кислород уступает только фтору. С большинством простых веществ реагирует непосредственно, за исключением галогенов, благородных газов, платины и золота.

Важнейшим химическим свойством кислорода является его способность соединяться с большинством простых и сложных веществ с выделением тепла и света. Эти реакции окислительно-восстановительные, экзотермические. Некоторые опыты по горению веществ в кислороде вы наблюдали при изучении кислорода в 8 классе (горение угля, серы, фосфора, железа).

Задание. Опишите горение известных вам простых и сложных веществ в кислороде, укажите условия возникновения и протекания реакций, запишите уравнения этих реакций.

■ Вы знаете, что человеку и другим живым организмам молекулярный кислород необходим для дыхания. Главная химическая функция кислорода – окисление веществ. Реакции окисления в организме (биохимические) всегда сопровождаются выделением энергии, часть которой превращается в тепловую, а часть используется в ряде внутренних процессов, обеспечивающих жизнедеятельность. Для живых клеток чрезвычайно важно, чтобы в этих процессах кислород полностью утилизировался.

Если процесс восстановления кислорода нарушается, то образуются разные активные его формы, способствующие свободно-радикальному окислению различных биосубстратов, накоплению свободных радикалов в клетке. Защита от вредного воздействия активных форм кислорода осуществляется с помощью веществ-антиоксидантов, обычно восстановителей, превращающих эти активные формы кислорода в восстановленные (в биосистемах – это вода).

Вам известно, что на воздухе, в составе которого содержится около 21 % кислорода, горят: природный газ, некоторые жидкости, ткани, дрова и др. Но все эти процессы энергичнее протекают в чистом кислороде. Так, например, при сжигании горючих газов в токе чистого кислорода в специально для этого созданных аппаратах (горелках) температура пламени резко возрастает, например в ацетиленовой горелке она достигает 3000°C , поэтому горелку используют для сварки и резки металлов.

Получение и применение кислорода

Задание. В 8 классе вы изучили кислород, его свойства, получение и применение. Вспомните и опишите реакции, с помощью которых можно получить кислород в лаборатории.

В промышленности кислород в основном получают из жидкого воздуха. Это метод фракционной перегонки. Переведенный в жидкое состояние воздух нагревают до температуры выше $-195,8^{\circ}\text{C}$ (это температура кипения азота), азот испаряется и остается почти чистый кислород. Иногда его получают разложением воды электрическим током (при наличии дешевой электроэнергии). Кислород хранят и транспортируют в стальных баллонах.

Кислород находит широкое применение в металлургической (для выплавки чугуна и стали, для резки и сварки металлов и др.), в химической промышленности (для получения азотной и серной кислоты, в органическом синтезе и др.), для интенсификации производственных процессов. Кислород используется как компонент дыхательной смеси в подводных лодках, самолетах, космических кораблях и в медицине, для поддержания жизни больных с затрудненным дыханием. Жидкий кислород применяют для изготовления взрывчатых веществ и как составляющую ракетного топлива.

Важнейшими соединениями кислорода кроме оксидов металлов и неметаллов являются *вода* (которая может рассматриваться как оксид водорода) и *пероксид водорода*.

Озон как аллотропное видоизменение кислорода

■ Озон — молекулярное простое вещество, его молекулярная масса равна 48. Поскольку молекулярная масса кислорода равна 32, легко посчитать, что молекула озона состоит из трех атомов кислорода — O_3 . Она имеет форму равнобедренного треугольника. При обычных условиях озон — газ светло-голубого цвета с характерным запахом, который можно ощутить, гуляя в сосновом бору после грозы. Озон в 1,5 раза тяжелее кислорода.

Расторимость его в воде гораздо больше, чем кислорода: в 100 объемах воды при 0°C растворяется 49 объемов озона. При низких концентрациях озон не токсичен, а при высоких — ядовит! Предельно допустимое содержание его в воздухе равно $10^{-5}\%$.

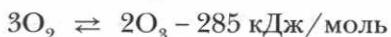
Озон — газ, который, как и многие молекулярные вещества, можно перевести в другие агрегатные состояния — жидкое и твердое. При сильном охлаждении он конденсируется в темно-синюю жидкость, температура кипения которой — 112°C , а при температуре ниже -192°C (это температура плавления озона) он превращается в твердое вещество. В твердом состоянии озон почти черный.

В природе озон образуется из кислорода воздуха во время грозовых разрядов, а также при окислении смолы хвойных деревьев.

Воздух хвойных лесов считается особенно полезным, в нем всегда содержится некоторое количество озона. Небольшое содержание озона в воздухе благоприятно для организма человека, так как он убивает болезнетворные микроорганизмы.

В лаборатории озон обычно получают действием тихого разряда (электрического разряда без искр) на газообразный чистый и высушенный кислород. Для этого используют особый прибор — *озонатор*, схема которого представлена на рисунке (рис. 15).

Основную часть озонатора составляют две вставленные одна в другую стеклянные трубки, между которыми пропускают хорошо высушенный ток кислорода (или воздуха). Через внутреннюю трубку пропущен металлический стержень, а наружная трубка обмотана металлической спиралью. Стержень и спираль присоединяют к полюсам индукционной катушки высокого напряжения. При включении рубильника катушки тихий разряд происходит в пространстве между стенками внешней и внутренней трубок. Выходит из озонатора кислород или воздух, содержащий несколько процентов озона (в озонированном воздухе $\approx 2\text{--}3\%$ озона). Реакцию получения озона можно выразить уравнением:

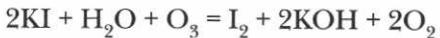


Из уравнения видно, что эта реакция — эндотермическая.

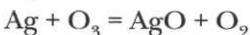
Из этого уравнения следуют выводы.

1. Реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно протекать не может, для ее осуществления требуется затрата энергии.
2. Обратная реакция — распад озона — самопроизвольно протекающая, так как в ходе ее энергия системы уменьшается.
3. Отсюда следует, что озон — эндотермичное и очень неустойчивое вещество, при высоких концентрациях взрывоопасное, легко превращающееся в кислород.

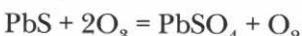
Химические свойства озона. Наиболее характерным химическим свойством озона является его исключительно высокая **окислительная активность**. Озон — один из сильнейших окислителей, более сильный, чем кислород. Он взаимодействует со многими веществами, в том числе и с теми, с которыми кислород при обычных условиях не реагирует. В ходе большинства из этих реакций молекула озона теряет один атом кислорода, идущий на окисление веществ, и переходит в молекулярный кислород. Так, при пропускании озонированного воздуха через водный раствор иодида калия выделяется свободный иод.



Озон окисляет все металлы, кроме золота и платиновых металлов, и большинство неметаллов. Так, металлическое серебро под действием озона чернеет, образуя на поверхности металла оксид серебра (II):



Озон способен переводить низшие оксиды в высшие, а сульфиды металлов в их сульфаты:



Озон, в отличие от молекулярного кислорода, на холода окисляет многие органические вещества. Например, резина под его действием разрушается, а спирт, эфир, смоченная скрипидаром, керосином и другими органическими жидкостями вата самовспламеняется.

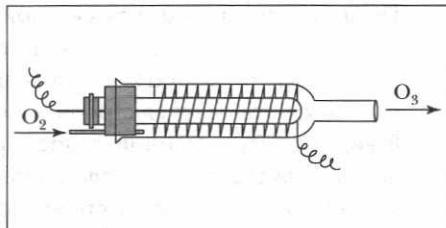


Рис. 15. Озонатор

Применение озона. Как сильный окислитель озон широко используют на водоочистительных станциях для окончательной очистки воды от болезнетворных микробов, а также для обеззараживания воздуха. Озон используют также в научных лабораториях для установления строения молекул некоторых веществ.

В верхних слоях земной атмосферы (в стратосфере) озон получается из кислорода под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца, образуя озоновый слой, защищающий Землю от проникновения губительной для живых организмов ультрафиолетовой радиации. В настоящее время образовавшиеся над Землей «озоновые дыры» представляют серьезную экологическую проблему. Озон, содержащийся в стратосфере, воздействует и на климат, он — важный фактор формирования средней температуры воздуха, а следовательно, и климата. Поэтому любые виды человеческой деятельности, приводящие к уменьшению среднего содержания озона в стратосфере, имеют весьма серьезные последствия для климата, здоровья людей, состояния всей живой природы (более подробно об этом вы узнаете в 10–11 классах).

Выводы

1. Кислород — самый распространенный элемент на Земле, элемент VIA-группы неметаллов.
2. Электронная формула атома кислорода — $1s^2 2s^2 2p^4$.
3. Кислород — сильный окислитель, по величине ОЭО он уступает лишь фтору и образует огромное число соединений с атомами других элементов.
4. Кислород взаимодействует с простыми и сложными веществами с образованием различных оксидов, проявляя в них степень окисления −2.
5. Кислород играет чрезвычайно важную роль в биологических системах, участвуя в процессах дыхания и обмена веществ. Его широко используют в металлургии, химической промышленности, в медицине, авиации и др.
6. Аллотропной формой кислорода является озон, являющийся более сильным окислителем, чем кислород.

Основные понятия. Атом кислорода • Строение молекулы кислорода • Степени окисления кислорода в соединениях • Кислород как окислитель • Озон • Окислительная активность озона • Озонатор

Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличается элемент кислород от других элементов VIA-группы?
- ▲ 2. Чем обусловлена высокая окислительная способность кислорода?
- 3. Почему озон лучше кислорода растворяется в воде? Объясните причину.
- 4. Составьте схему строения и укажите свойства пероксида водорода.

- 5. Охарактеризуйте горение красного фосфора в кислороде, запишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите массовую долю кислорода в составе продукта этой реакции.
- 6. В кислороде, полученном при нагревании 20 г перманганата калия, сожгли 1,2 г угля. Какова массовая доля (в %) перманганата калия, который подвергся разложению?
- * 7. Составьте краткий схематический обзор, отражающий взаимосвязи состава, строения, свойств и применения озона, используя символико-графические формы описания.

Круговорот кислорода в природе

(Дополнительный материал к § 16)

На долю кислорода приходится приблизительно половина всей массы земной коры и 89% массы мирового океана. В атмосфере нашей планеты в настоящее время содержится $1,2 \cdot 10^{15}$ т кислорода, 23% массы, или 21% объема воздуха.

Каким же образом и за счет чего поддерживается постоянный количественный состав кислорода в воздухе? Такая постоянная концентрация кислорода в атмосфере поддерживается благодаря процессу фотосинтеза. Вспомните из курсов ботаники и химии, как протекает этот процесс. Напомним, что зеленые растения под действием солнечного света превращают углекислый газ и воду в углеводы и кислород. В результате фотосинтеза растения ежегодно выделяют в атмосферу $2,5 \cdot 10^{11}$ т кислорода. Почти такое же количество в течение года расходуется в процессе дыхания животных и растений, гниения растительных и животных остатков, конечными продуктами которых являются углекислый газ и вода. Эти продукты вновь подвергаются регенерации (восстановлению) за счет фотосинтеза в растениях. Процесс фотосинтеза протекает по схеме:



Реакция фотосинтеза является окислительно-восстановительной, где кислород воды — восстановитель, а углерод оксида углерода (IV) — окислитель. Таким образом осуществляется круговорот кислорода в природе, в основе которого лежат окислительно-восстановительные процессы. В результате этого круговорота в атмосфере поддерживается постоянное содержание кислорода. Из приведенного выше уравнения вытекает, что **круговороты кислорода и углерода в природе взаимосвязаны**.

§ 17. Сера как простое вещество. Аллотропия и свойства серы

■ Какая связь существует между элементом и простым веществом?
Какие общие химические свойства присущи сере как халькогену?

Сера широко встречается в природе как в виде простого вещества (самородная сера), так и в виде соединений (сульфиды и сульфаты). Большие залежи самородной серы у нас в стране находятся в Поволжье. Крупные ее месторождения имеются в Туркмении, Узбекистане, США, Италии, Японии и Испании. Это один из распространенных элементов земной коры.

■ Сера известна народам с глубокой древности и упоминается Гомером в «Одиссее» как лекарство от недугов. Подробные сведения о добывании и применении серы дает в своей энциклопедии античных знаний — «Естественной истории» — Плиний Старший. Сера применялась в Древнем Египте уже за две тысячи лет до новой эры для приготовления красок и косметических средств, для беления тканей. В Древнем Риме ее использовали для лечения кожных заболеваний, а в Древней Греции, сжигая ее, дезинфицировали помещение и вещи. В Средние века сера была одним из «основных начал природы» у алхимиков. Благодаря ее горючести она считалась необходимой составной частью «философского камня». Но именно из-за этого серу долго не рассматривали с научных позиций как химический элемент. Серу начали изучать лишь с момента крушения теории флогистона и кислородной теории кислот. В отличие от названий кислорода (от лат. *oxigenium* — «рождающий кислоту»), селена (от греч. *selene* — «Луна») и теллура (от лат. *tellus* — «Земля»), происхождение названия «серы» неизвестно. В наши дни сера широко используется в химической промышленности.

Аллотропия и физические свойства серы. В отличие от кислорода, образующего две аллотропные формы, сера образует значительно большее число аллотропных видоизменений (модификаций), отличающихся не только составом, но и строением кристаллической решетки, а следовательно, и свойствами.

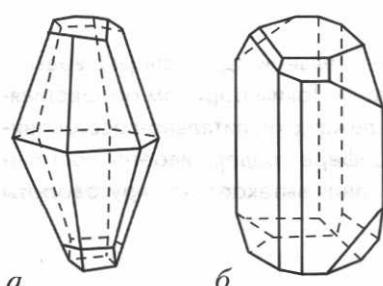


Рис. 16. Форма кристаллов серы:
а — ромбическая модификация;
б — моноклинная модификация

Сера в свободном виде образует две относительно устойчивые **аллотропные модификации**: ромбическую и моноклинную (табл. 15). Известны и другие, менее стойкие модификации серы. На образование аллотропных модификаций влияет и способность серы образовывать цепи $-S-S-S-S-S-S-$, которые могут замыкаться в кольца, образуя циклические молекулы из восьми атомов S_8 . Из них состоят молекулярные кристаллы ромбической и моноклинной серы (рис. 16). Все аллотропные модификации со временем переходят в ромбическую форму как наиболее устойчивую.

Таблица 15. Формы кристаллов и свойства аллотропных модификаций серы S_8

Модификация	Форма кристалла	Цвет	Плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}$, °C	Растворимость в воде	Электропроводность
Ромбическая	Октаэдрическая	Лимонно-желтый	2,07	112,8	Нерастворимы	Плохие проводники тепла и электричества
Моноклинная	Призматическая	Медово-желтый	1,96	119,0		

Ромбическая сера встречается в природе в свободном состоянии. При обычных условиях это хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета. Ее кристаллы плавятся при 119 °C. Она нерастворима в воде, но хорошо растворяется в сероуглероде, бензине, бензоле и других органических растворителях. Серы плохо проводят тепло и электричество.

■ На примере серы можно понять переход ее разных аллотропных форм друг в друга.

При нормальных условиях в узлах кристаллической решетки ромбической серы находятся кольцевые молекулы S_8 . При нагревании выше 119 °C сера плавится. Начинается разрыв колец с образованием открытых цепей, способных соединяться друг с другом, что приводит к увеличению вязкости, разрушению кристаллической решетки и переходу серы в пластическую модификацию.



Демонстрационные опыты

Опыт 1. Получение моноклинной серы. Положим в пробирку кусочки ромбической (черенковой) серы и нагреем ее до плавления. Медленно охладим расплавленную серу до частичного затвердевания. Сольем еще не успевшую застыть серу. На стенках пробирки ясно видны длинные темно-желтые игольчатые кристаллы моноклинной серы. Обращая пробирку к свету, рассмотрим форму этих кристаллов.

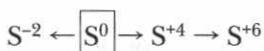
Опыт 2. Получение пластической серы. Пробирку на $\frac{1}{3}$ заполним кусочками черенковой серы, зажмем пробиркодержателем и осторожно нагреем над пламенем, пока сера не расплавится и не превратится в прозрачную желтую легкоподвижную жидкость. Продолжаем нагревание, осторожно встряхивая пробирку. Обратите внимание на изменение окраски и загустевание серы. При дальнейшем нагревании сера начинает кипеть. Круговыми движениями выльем ее тонкой струйкой в стакан с холодной водой (рис. 16). Серы превращается в темно-коричневую массу. Достанем ее палочкой и убедимся на ощупь, что это мягкая, резиноподобная и хорошо растяги-



Рис. 17. Получение пластической серы

вающаяся масса. Это и есть пластическая сера. Через некоторое время сера становится хрупкой, желтеет, постепенно превращаясь в ромбическую серу.

Химические свойства серы. Сера – типичный химически активный неметалл, но менее активный, чем кислород и галогены. Реакции серы относятся к окисительно-восстановительным, в которых свободная сера выступает в роли как окислителя, так и восстановителя с изменением степени ее окисления:



Сера реагирует с металлами, водородом, некоторыми сложными веществами и активными неметаллами.

Окислительные свойства серы

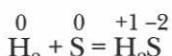
1. Взаимодействие с металлами. При нагревании сера взаимодействует с большинством металлов, кроме благородных: золота, платины, иридия. Продукты реакции – сульфиды:



сульфид натрия

сульфид меди

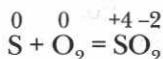
2. Взаимодействие с водородом (при нагревании):



сероводород

Восстановительные свойства серы

1. Взаимодействие с кислородом. При сгорании серы на воздухе образуется оксид серы (IV) SO_2 :

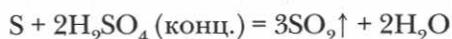


2. Взаимодействие с галогенами:



С галогенами (кроме иода) сера образует соединения разного состава: SF_6 , SF_4 , SF_2 , SCl_4 , S_2Cl_2 , S_2Br_2 . Большинство этих соединений легко разлагается водой (гидролиз).

3. При нагревании сера взаимодействует с кислотами-окислителями (например, с концентрированной серой):



■ **Применение серы.** Сера в виде простого вещества находит широкое применение. Большая часть добываемой серы используется в качестве сырья для получения серной кислоты и гидросульфита кальция — $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, применяющегося в целлюлозной промышленности; в производстве охотничьего пороха, одной из разновидностей «сусального золота» — SnS_2 , служащего для покрытия куполов церквей, золочения украшений дворцов и скульптур. Серу применяют в пиротехнике, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений, в медицине для лечения кожных заболеваний. Большое количество серы расходуется для вулканизации каучука при получении резины.

Основные понятия. Аллотропия серы • Аллотропные видоизменения серы • Физические и химические свойства серы

Вопросы и задания

- ▲ 1. В каком виде сера встречается в природе?
- 2. Какие аллотропные модификации серы вы знаете и чем они отличаются друг от друга?
- 3. Объясните, почему сера в соединениях с металлами проявляет степень окисления -2, а в соединениях с кислородом и галогенами — +4 и +6.
- 4. Какой объем воздуха расходуется на сжигание 4 г серы? (Объемное содержание кислорода в воздухе примерно 20 %.)
- 5. Как изменяются окислительные и восстановительные свойства серы в соединениях: H_2S , S , SO_2 , SO_3 ? Назовите наиболее сильный окислитель и восстановитель из этих веществ.
- 6. При образовании 1 моль оксида серы (IV) из простых веществ выделяется 332,8 кДж. Определите количество теплоты, выделяющееся при горении 1 г серы.
- 7. Составьте схему взаимопереводов аллотропных модификаций серы и укажите условия, при которых они осуществляются.
- * 8. Используя книгу для чтения по неорганической химии и другую популярную литературу, приготовьте краткие иллюстрированные рефераты-сообщения: а) «История серы»; б) «Применение серы».

§ 18. Сероводород. Сульфиды



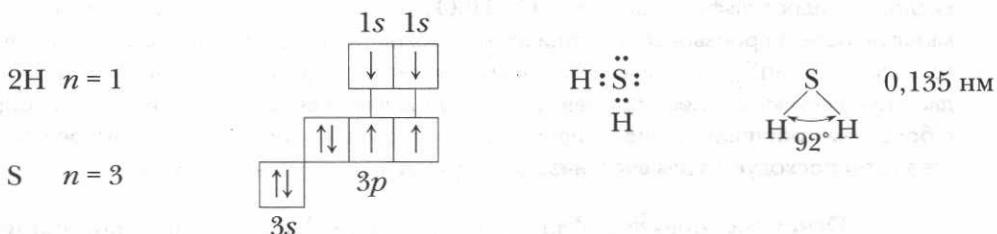
Почему водородное соединение серы имеет форму H_2R ?

Напишите схемы электронных структур атомов водорода и серы и на их основе объясните механизм образования сероводорода.

Что вам уже известно о сероводороде?

При изучении сероводорода мы будем исходить из взаимосвязи состава, строения и свойств этого вещества. Свойства же вещества определяют его получение и применение.

Строение сероводорода. В составе **сероводорода** H_2S два элемента-неметалла — водород и сера, атомы которых связаны ковалентными связями:



Молекула сероводорода по своему строению напоминает молекулу воды: она также имеет угловое строение и полярна (рис. 18, 19).

В молекуле сероводорода связи S—H длиной 0,135 нм образуют валентный угол, близкий к прямому — 92°, а в молекуле воды он составляет около 105°.

Проблема. Как объяснить различие в свойствах воды и сероводорода — близких по составу и строению веществ, образованных атомами элементов-аналогов?

Ответ следует искать в различии строения их атомов, в характере связи, в различной полярности связей и молекул H_2O и H_2S .

■ Вы уже знаете, что чем больше разница между значениями ОЭО взаимодействующих атомов, тем более полярна их связь. Так, в связи H—O в молекуле воды эта разность ОЭО водорода и кислорода составляет $3,5 - 2,1 = 1,4$; в связи H—S в молекуле сероводорода разность значений ОЭО водорода и серы составляет $2,5 - 2,1 = 0,4$. Это свидетельствует о том, что степень полярности связей H—S намного ниже, чем H—O. Полярность молекулы сероводорода также меньше, чем полярность молекулы воды.

Физические свойства сероводорода. Сероводород при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ, тяжелее воздуха, с неприятным запахом тухлых яиц, **очень ядовит**. Он имеет невысокую растворимость в воде по сравнению с HCl , поскольку его молекулы менее полярны, чем молекулы воды.

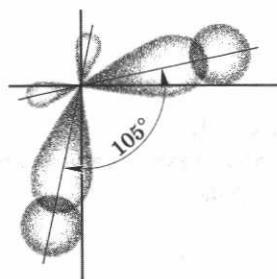


Рис. 18. Перекрывание орбиталей атомов в молекуле H_2O

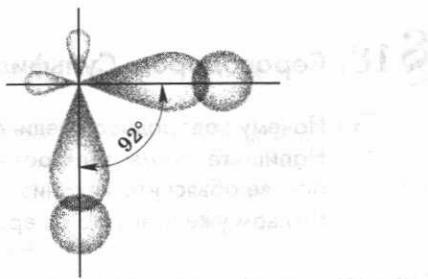


Рис. 19. Перекрывание орбиталей атомов в молекуле H_2S

При 20 °С в одном объеме воды растворяется 2,4 объема сероводорода (сравните: в одном объеме воды растворяется около 400 объемов хлороводорода). Водный раствор сероводорода называют *сероводородной водой*, которая проявляет свойства слабой кислоты и диссоциирует ступенчато.

■ Сероводород очень ядовит. Уже 0,1 % объема сероводорода в воздухе вызывает тяжелые отравления. Даже один вдох чистого сероводорода ведет к потере сознания из-за паралича дыхательного центра. Его коварство заключено в том, что после легкого отравления запах сероводорода перестает ощущаться. Именно от сероводорода, вырвавшегося при извержении Везувия, погиб в 79 г. н. э. выдающийся естествоиспытатель Плиний Старший.

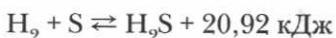
Отравляющее действие сероводорода объясняется его способностью взаимодействовать с гемоглобином крови. Из курса анатомии вам известно, что в состав гемоглобина крови входит железо, с которым сероводород соединяется.

Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе лабораторий и промышленных предприятий считается 0,01 мг/л. Противоядием в случаях отравления сероводородом служит вдыхание чистого воздуха или кислорода с примесью небольшого количества хлора.

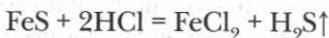
При работе с сероводородом важно строго соблюдать технику безопасности. Проводить опыты с этим газом можно только в вытяжных шкафах и герметичных приборах!

Для того чтобы экспериментально изучить химические свойства сероводорода, его надо сначала получить.

Получение сероводорода в лаборатории. Со способом получения сероводорода взаимодействием серы с водородом вы уже познакомились при изучении свойств серы:



Обычно в лаборатории сероводород получают взаимодействием твердого сульфида железа с раствором кислоты: H_2SO_4 (1:5) или HCl (1:2):



⚠ **Демонстрационный опыт. Получение сероводорода** (рис. 20). В пробирку положим 5–6 кусочков сульфида железа величиной с горошину. Наполовину заполним пробирку раствором соляной кислоты и закроем пробкой с газоотводной трубкой. Если реакция вначале пойдет медленно, то слегка подогреем пробирку. (**Опыт выполняется под тягой, так как сероводород очень ядовит.**)

Наблюдаем появление пузырьков газа. Подожжем выделяющийся из газоотводной трубки газ. Он горит голубым пламенем. Это сероводород.

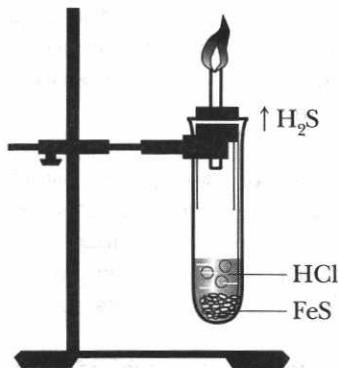
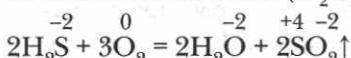


Рис. 20. Демонстрационный опыт получения H_2S

Химические свойства сероводорода. Химические свойства сероводорода исследуются по ходу его получения.

1. Горение сероводорода. Сероводород горит голубым пламенем в атмосфере кислорода или на воздухе при поджигании (см. рис. 20).

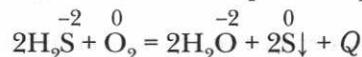
- При полном сгорании сероводорода образуются оксид серы (IV) и вода: поднесенная к газоотводной трубке влажная лакмусовая бумажка краснеет (выделяется SO_2), а поднесенный к пламени сухой стакан запотевает (H_2O):



- При недостатке кислорода реакция горения сероводорода идет иначе.



Демонстрационный опыт. Неполное сгорание сероводорода. При краем пламя горящего сероводорода холодным предметом, например колбой с холодной водой, ограничивая этим доступ воздуха. На поверхности колбы появляется желтое пятно «сернистого цвета» — мелкие частицы серы. Следовательно, при недостатке кислорода идет неполное сгорание сероводорода:

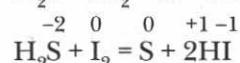
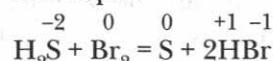


Эта реакция имеет промышленное значение для производства серы из сероводорода.

2. Сероводород — сильный восстановитель. При взаимодействии с простыми и сложными веществами — окислителями (например, с галогенами и солями) сероводород проявляет свойства сильного восстановителя.



Демонстрационный опыт. Восстановительные свойства сероводорода. В одну пробирку с небольшим количеством сероводородной воды прилейте бромную воду, в другую — иодную воду. Растворы обесцвечиваются. На поверхности растворов наблюдается появление серы:

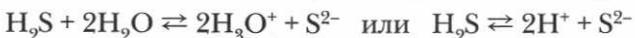


3. Взаимодействие сероводорода с водой.

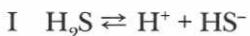


Демонстрационный опыт. Растворение сероводорода в воде. К газоотводной трубке поднесите лакмусовую бумажку, смоченную водой, —

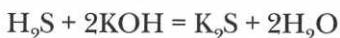
лакмусовая бумажка краснеет: при растворении сероводорода в воде вещество диссоциирует с образованием H_3O^+ :



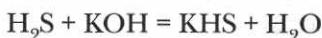
Сероводородная кислота, диссоциирующая в воде ступенчато:



образует средние и кислые соли. Средние соли называют **сульфидами** (Na_2S , CaS и др.), а кислые – **гидросульфидами** (NaHS). Например, эти соли получаются при взаимодействии с основаниями:



сульфид калия



гидросульфид

калия

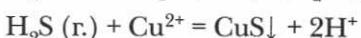
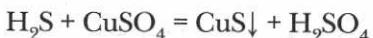
Задание. Запишите полные и сокращенные уравнения этих реакций.

■ Сульфиды щелочных и щелочноземельных металлов бесцветны. Многие сульфиды окрашены: сульфиды тяжелых металлов (*d*-элементов) PbS , CuS , NiS – черного цвета, CdS – желтого, ZnS – белого, MnS – розового. Большинство сульфидов нерастворимо. Однако сульфиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде. На различной растворимости сульфидов и окраске многих из них основаны качественные и количественные реакции как на сульфид-ион, так и на некоторые катионы металлов.

Сероводородная кислота – слабый электролит, обладает общими свойствами кислот: изменяет окраску индикаторов, взаимодействует с растворами оснований и солей.

4. Сероводород участвует в обменных процессах с солями тяжелых металлов.

Качественная реакция на сероводородную кислоту и сульфиды – изменение окраски раствора и выпадение темного осадка сульфида меди CuS при добавлении раствора сульфата меди:



Сероводород и сульфиды в природе. В природе сероводород встречается в вулканических газах, в воде минеральных источников (например, источников Мацесты и Пятигорска на Кавказе). Он образуется при гниении растительных и животных организмов. Природные сульфиды составляют основу руд

цветных и редких металлов, широко используются в металлургии для получения этих металлов.

Основные понятия. Сероводород • Сероводородная кислота • Сульфиды и гидросульфиды • Качественная реакция на сероводородную кислоту и сульфиды

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте общую характеристику строения молекулы сероводорода и его физических свойств.
- 2. Сравните строение водородных соединений кислорода и серы.
- 3. Приведите примеры реакций, характеризующих сероводород как восстановитель.
- 4. Перечислите свойства сероводородной кислоты. Чем объяснить ее способность образовывать соли разного состава: сульфиды и гидросульфиды? Запишите формулы этих солей.
- 5. Как можно распознать сероводородную кислоту и ее растворимые соли?
- 6. Какой объем сероводорода (при н. у.) потребуется для осаждения из раствора соли 119,5 г сульфида свинца?
- 7. Определите (в %) объемный состав смеси сероводорода и кислорода, если при ее сжигании было получено 200 мл сернистого газа SO_2 , а 40 мл кислорода не вступило в реакцию.
- * 8. Почему для лечения больных используются сероводородные ванны, хотя сероводород токсичен для человека? Используя дополнительную литературу, объясните механизм воздействия сероводорода на организм человека.
- * 9. Найдите ответы на вопросы, почему картины старых мастеров со временем темнеют и теряют первоначальную яркость и красоту, а также каким способом реставраторы обновляют эти картины.

§ 19. Кислородсодержащие соединения серы (IV)

? Какие кислородсодержащие соединения серы вы знаете?

Дайте общую характеристику кислородных соединений серы, напишите их формулы.

Какие сведения из предыдущего обучения и жизненного опыта вы имеете о сернистом газе и серной кислоте?

Из кислородсодержащих соединений серы (IV) наибольшее значение имеет оксид серы (IV) — SO_2 , который называют также *сернистым газом*, *диоксидом серы*, *сернистым ангидридом*. Последнее название связано с тем, что это кислотный оксид и ему соответствует сернистая кислота H_2SO_3 .

Оксид серы (IV) – бесцветный газ с резким запахом, при -10°C он сгущается в бесцветную жидкость. Сернистый газ почти вдвое тяжелее воздуха, **ядовит**. Хорошо растворяется в воде (40 объемов SO_2 в 1 объеме H_2O при н. у.), образуя сернистую кислоту.

■ Природным источником сернистого газа являются вулканы. В составе газообразных продуктов извержения вулкана сернистого газа значительно больше, чем сероводорода. Примером постоянно действующего генератора сернистого газа является Ключевская сопка на Камчатке. В некоторых местах Земли сернистый газ выделяется из трещин земной коры. Он ядовит: содержание лишь 0,03% сернистого газа в атмосфере вызывает одышку, бронхит, воспаление легких, а большего количества — и смерть.

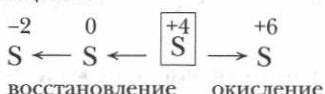
Сернистая кислота – неустойчивое соединение, легко распадающееся при обычных условиях на сернистый газ и воду, поэтому существует только в водных растворах. Основная масса растворенного SO_2 находится в гидратированной форме $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Химические свойства соединений серы (IV)

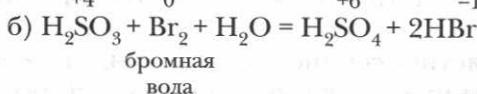
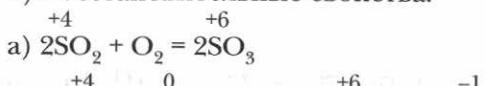
1. **Оксид серы (IV) SO_2 и сернистая кислота H_2SO_3** проявляют химические свойства, общие для кислотных оксидов и для кислот-электролитов (без изменения степени окисления).

Задание. Составьте полные и сокращенные уравнения реакций взаимодействия SO_2 и H_2SO_3 с водой, основными оксидами, основаниями, растворимыми солями. Назовите продукты этих реакций.

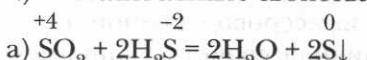
2. **Окислительно-восстановительные свойства соединений серы (IV).** Промежуточное значение степени окисления серы в оксиде серы (IV) и в сернистой кислоте предполагает их участие в окислительно-восстановительных реакциях:

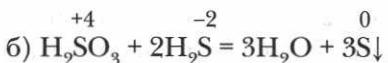


1) Восстановительные свойства:



2) Окислительные свойства:





Задание. Самостоятельно напишите схемы электронного баланса для этих уравнений.

Соли сернистой кислоты. Для сернистой кислоты как для двухоснóвой кислоты характерны два вида солей: средние, называемые **сульфитами** (Na_2SO_3 , MgSO_3), и кислые, называемые **гидросульфитами** (NaHSO_3 и др.). Средние соли (за исключением сульфитов аммония и щелочных металлов) нерастворимы в воде, но все они разлагаются кислотами.

Качественная реакция на сернистую кислоту и ее соли. Реактивом на сернистую кислоту и ее соли, а точнее на сульфит-ион SO_3^{2-} , является ион гидроксония (H_3O^+ или H^+), т. е. любая сильная кислота, при добавлении которой молекулы сернистой кислоты разлагаются с образованием сернистого газа, что распознается по характерному запаху:



Применение кислородсодержащих соединений серы (IV). Оксид серы (IV) – превосходное дезинфицирующее и отбеливающее средство. Он применяется для окуривания складов с целью уничтожения паразитов и микробов, для уничтожения плесени в бродильных чанах и винных бочках, а также для консервирования плодов и фруктов. Этот процесс называется *сульфитизацией*. Как мягкий отбеливатель его широко используют для отбеливания бумаги, соломы, кукурузной муки, а в текстильной промышленности для отбеливания шерсти и шелка.

Соли сернистой кислоты также используют как отбеливатели: сульфит натрия – в текстильной, а гидросульфит натрия – в бумажной промышленности. Сульфит и гидросульфит натрия широко применяют в фотографии.

В промышленности диоксид серы получают сжиганием серы на воздухе, обжигом богатого серой минерала – пирита FeS_2 , а также улавливанием его из печных газов, образующихся при выплавке ряда металлов из сернистых руд. В лаборатории диоксид серы получают действием H_2SO_4 на сульфит натрия.

Основные понятия. Оксид серы (IV) • Сернистая кислота • Сульфиты и гидросульфиты • Качественная реакция на сернистую кислоту и ее соли

Вопросы и задания

- ▲ 1. Вычислите относительную плотность оксида серы (IV) по водороду, воздуху и кислороду.
- 2. Дайте краткую характеристику сернистому ангидриду и сернистой кислоте. Какие группы их общих свойств и реакций можно выделить?
- 3. Дайте сравнительную характеристику сероводородной и сернистой кислот. Что общего и какие различия в свойствах они имеют?

- 4. Какие свойства проявляет сернистая кислота в окислительно-восстановительных реакциях при взаимодействии с кальцием, сероводородом, иодом? Запишите уравнения возможных реакций и укажите функции сернистой кислоты в них.
- 5. С помощью каких реакций можно осуществить превращения:
 $S \rightarrow H_2S \rightarrow S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3$?
 Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания.
- 6. В лаборатории диоксид серы получают действием на соответствующие соли (например, на Na_2SO_3) концентрированной серной кислотой. Запишите уравнения реакций, предложите прибор для получения этого вещества, исходя из особенностей реагентов и условий протекания реакции, дайте его описание, рисунок и обоснование конструкции.

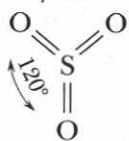
§ 20. Кислородсодержащие соединения серы (VI)

К кислородсодержащим соединениям серы (VI) относятся их высшие формы — оксид серы (VI) SO_3 и соответствующая ему серная кислота H_2SO_4 .

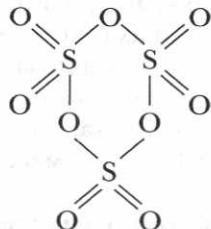
? Приведите примеры известных вам способов получения серного ангидрида и серной кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций.
 Что вам известно о серной кислоте?

Оксид серы (VI) SO_3

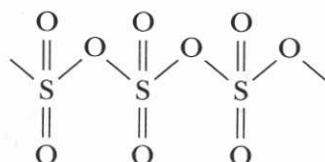
Состав и строение. *Оксид серы (VI)* называют также *серным ангидридом* или *триоксидом серы*. Отдельные молекулы его (в газообразном состоянии) имеют форму равностороннего треугольника, в центре которого — предельно окисленный атом серы, а в вершинах — атомы кислорода. Все четыре атома, составляющие молекулу SO_3 , расположены в одной плоскости, а валентные углы между ними равны 120° . Молекулы оксида серы (VI) склонны к *полимеризации*, т. е. к последовательному соединению друг с другом в более крупные молекулы.



мономер SO_3 (в парах)



трамер $(SO_3)_3$ (жидкий)



полимер $(SO_3)_n$ (твердый)

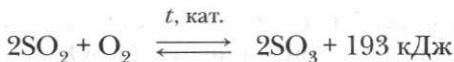
Физические свойства. Оксид серы (VI) — бесцветная маслянистая жидкость, кипящая при 44,7 °С и кристаллизующаяся при 17 °С. При хранении, особенно в присутствии влаги, он полимеризуется и превращается в твердое прозрачное вещество (полимер), напоминающее лед и состоящее из длинных шелковистых кристаллов. Оксид серы (VI) малорастворим в воде, но хорошо растворяется в серной кислоте.

Химические свойства. SO_3 — кислотный оксид. Растворяясь, он реагирует с водой, образуя серную кислоту. Это реакция экзотермическая и сопровождается выделением большого количества теплоты:



■ Безводный ангидрид серной кислоты является довольно сильным окислителем: при соприкосновении с ним фосфор воспламеняется; при взаимодействии его с иодидом (или бромидом) калия выделяется свободный иод (бром). При этом триоксид восстанавливается до диоксида серы.

Получение. Оксид серы (VI) можно получить каталитическим окислением оксида серы (IV):



Реакция окисления оксида серы (IV) является обратимой. Она имеет огромное значение для промышленного получения серной кислоты.

При изучении химии вы познакомились с реакциями, идущими до конца, на примере реакций ионного обмена электролитов узнали, в каких случаях это происходит, т. е. познакомились с условиями *необратимости реакций*.

Серная кислота H_2SO_4

Серная кислота — молекулярное вещество, относящееся к сильным двухосновным кислотам. Структуру молекулы серной кислоты изображает ее модель, приведенная на рисунке 21.

Физические свойства. Безводная серная кислота — тяжелая бесцветная маслянистая жидкость, растворяющаяся в воде в любых соотношениях. Она гигроскопична, нелетучая, без запаха, не проводит электрический ток. При 10,3 °С она затвердевает, образуя кристаллы, похожие на лед. Серная кислота кипит при 296 °С с разложением. Серная кислота, поступающая в продажу, имеет плотность 1,84 г/см³ (массовая доля серной кислоты около 96 %).

Серная кислота очень хорошо растворима в воде: она растворяется в ней в любых пропорциях.

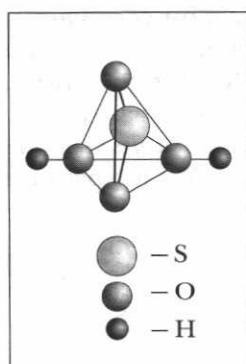


Рис. 21. Модель молекулы серной кислоты

Растворение концентрированной серной кислоты в воде — физико-химический экзотермический процесс.

При растворении серной кислоты в воде образуются гидраты и выделяется большое количество теплоты. Поэтому смешивать концентрированную серную кислоту с водой надо крайне осторожно, соблюдая следующее правило безопасности:

Кислоту осторожно тонкой струйкой вливают в воду, а не наоборот. Не влиять воду в кислоту, иначе произойдет сильное разбрызгивание разогретого и опасного раствора серной кислоты (рис. 22)!

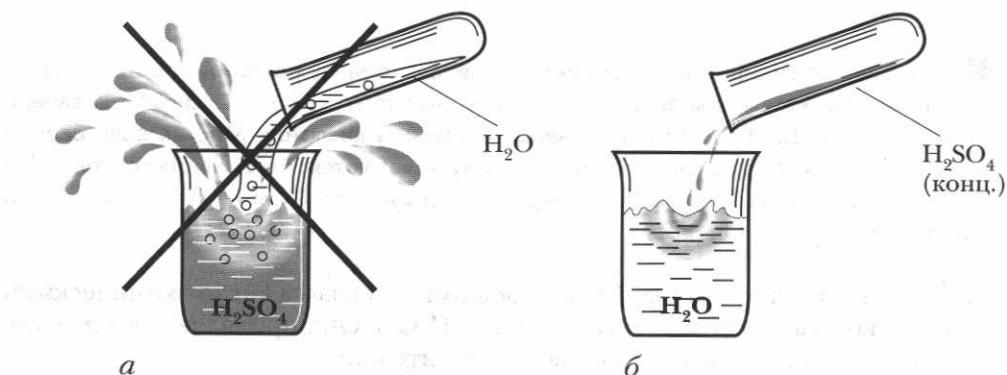


Рис. 22. Правило разбавления серной кислоты:
а – неправильно; б – правильно

■ Концентрированная 98 %-ная серная кислота почти в два раза тяжелее воды. Поэтому, когда мы вливаем в воду тонкой струйкой или по каплям кислоту, она равномерно опускается на дно сосуда, смешивается и взаимодействует с H_2O , образуя гидраты серной кислоты. Происходит равномерное разогревание смеси, так как эта реакция экзотермическая.

Если, наоборот, влиять воду в кислоту, вода не будет опускаться вниз, а будет проникать лишь на небольшую глубину. Разогревание раствора вследствие идущей там реакции гидратации сосредоточится на поверхности. Раствор здесь может нагреться до кипения. Образующийся пар будет разбрызгивать кислоту (учитывая, что кислота имеет в 3 раза меньшую теплоемкость, чем вода).

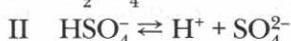
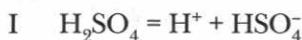
Серная кислота — химически активное вещество. Однако следует иметь в виду, что *свойства разбавленной и концентрированной серной кислоты весьма различны*.



Вспомните общие химические свойства кислот и подтвердите их уравнениями реакций.

Охарактеризуйте серную кислоту как электролит.

Химические свойства разбавленной серной кислоты. В растворе серная кислота, будучи сильным электролитом, изменяет окраску индикаторов: лакмус становится красным, а метиловый оранжевый розовеет. Она ступенчато диссоциирует на ионы:



Проблема. Почему степень диссоциации по первой ступени намного выше, чем по второй?

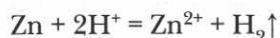
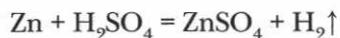
Как двухосновная кислота серная кислота образует соли двух видов: средние — **сульфаты** (Na_2SO_4 , CaSO_4) и кислые — **гидросульфаты** (NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ и др.)?

■ Большинство сульфатов растворимо в воде (см. таблицу растворимости). Малорастворимым является сульфат кальция CaSO_4 , нерастворимыми — сульфаты свинца PbSO_4 и бария BaSO_4 , последний нерастворим и в кислотах. Многие соли серной кислоты содержат кристаллизационную воду и являются кристаллогидратами. Их часто называют купоросами. Например: медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и др.

Серная кислота в растворе обладает общими для класса кислот химическими свойствами, которые обусловлены ионом H^+ (H_3O^+). Они проявляются в реакциях ионного обмена и окислительно-восстановительных.

1. Окислительно-восстановительные реакции характерны для взаимодействия растворов серной кислоты с *металлами*.

Металлы, стоящие в ряду активности (в ряду напряжения) до водорода (за исключением свинца), окисляются ионом водорода кислоты, а сам он восстанавливается до молекулярного водорода.

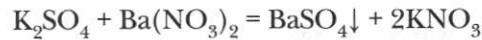
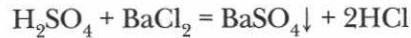


Металлы, стоящие в ряду активности после водорода, с разбавленной серной кислотой не взаимодействуют (Cu , Ag , Pt , Au).

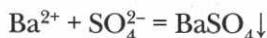
2. Реакции обмена происходят при взаимодействии серной кислоты с основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями.

Задание. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения таких реакций.

Качественная реакция на серную кислоту и ее соли, с помощью которой можно распознать их среди других веществ, — реакция с растворимыми солями бария:



Суть процесса: выпадает белый осадок сульфата бария, нерастворимый ни в воде, ни в кислотах:



Катион бария Ba^{2+} является реагентом на сульфат-ион SO_4^{2-} .



Лабораторные опыты

Опыт 1. Качественная реакция на сульфат-ион. Налейте в одну пробирку 1 мл раствора разбавленной серной кислоты, а в другую 1 мл раствора сульфата натрия. Прилейте в обе пробирки такой же объем раствора хлорида бария. Что наблюдаете? Во вторую пробирку добавьте немного раствора азотной кислоты. Что изменилось? Запишите уравнения реакций в полной и сокращенной ионной форме.

Опыт 2. Экспериментальная задача. В трех пробирках без этикеток находятся растворы серной кислоты, сульфата натрия и сульфита натрия. С помощью каких реагентов и в какой последовательности следует распознавать эти вещества? Составьте план исследования. Проделайте эти реакции. Запишите уравнения химических реакций.

Химические свойства концентрированной серной кислоты. Выделяют две особенности этой кислоты:

- чрезвычайная гигроскопичность, т. е. способность к присоединению воды;
- сильные окислительные свойства, обусловленные высокоокисленным атомом серы (+6) в составе молекулы.

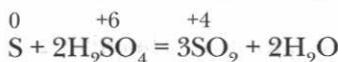
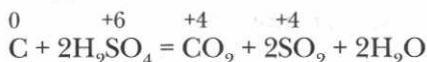
При проведении опытов с концентрированными кислотами (серной, азотной, хлороводородной, фосфорной и др.) надо строго соблюдать **правила техники безопасности**:

1. Проводить опыты в вытяжном шкафу химического кабинета.
2. Проводить опыты с небольшим количеством реагентов в тонкостенной чистой посуде.
3. Иметь наготове нейтрализующие вещества.
4. Надевать защитные очки, предотвращающие попадание брызг кислоты в глаза. Наблюдать реакции в некотором удалении от глаз.
5. Не оставлять химическую посуду грязной.
6. Привести после окончания опытов рабочее место в порядок, обработать поверхность стола, куда могли попасть капли кислоты, нейтрализующими растворами и водой, протереть насухо.

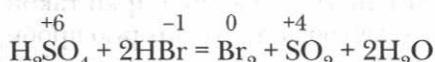
Помните! Серная кислота причиняет сильные ожоги, попадая при неаккуратном обращении на кожу рук или лица. При попадании серной кислоты на кожу или одежду ее сразу следует смыть большим количеством проточной воды, а пострадавшее место затем аккуратно смочить разбавленным раствором аммиака или раствором питьевой соды и вновь смыть водой.

1. Концентрированная серная кислота — сильный окислитель. Она окисляет простые вещества (неметаллы, металлы) и сложные.

а) Окисление неметаллов. Уголь и сера окисляются серной кислотой до их диоксидов:



б) Окисление сложных веществ:



в) Взаимодействие концентрированной серной кислоты с металлами. В отличие от разбавленной серной кислоты концентрированная кислота окисляет почти все металлы, стоящие в ряду активности до водорода, за исключением алюминия, железа, хрома и никеля, которые под ее воздействием покрываются твердой нерастворимой оксидной пленкой (это свойство используется для хранения и перевозки безводной серной кислоты в стальных баллонах). Взаимодействуя с активными металлами (Na, K, Ca), сера восстанавливается до атомов в степени окисления -2.

С металлами средней активности сера восстанавливается до атомов в степени окисления +4 и 0.

Концентрированная серная кислота реагирует и с малоактивными металлами, стоящими в ряду активности после водорода (медь, серебро, ртуть). С платиной и золотом она не реагирует. Реакции идут при нагревании.

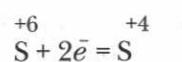
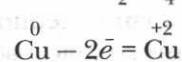
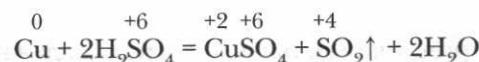
Убедимся в реальности протекания одной из таких реакций и ее условий.



Демонстрационный опыт. Реакция концентрированной серной кислоты с медью.

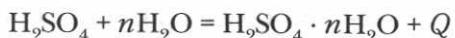
1. В демонстрационную пробирку положим несколько кусочков медной стружки или медной проволоки и прильем концентрированной серной кислоты. Изменений не наблюдается.

2. На край пробирки поместим влажную лакмусовую бумажку. Пробирку осторожно нагреем. Выделяется сернистый газ (его определяют по запаху или покраснению смоченной водой лакмусовой бумажки), раствор в пробирке приобретает голубую окраску, образуется сульфат меди, идет окислительно-восстановительная реакция окисления меди кислотой.



Этот процесс включает в себя две реакции: окислительно-восстановительную и обменную реакцию солеобразования, идущую без изменения степеней окисления.

2. Концентрированная серная кислота активно взаимодействует с водой, образуя гидраты:



Это свойство широко используется в лаборатории и промышленности для осушки газов и для обезвоживания некоторых веществ.

Серная кислота настолько жадно присоединяет к себе воду, что даже способна отнимать от веществ элементы, входящие в состав воды (водород и кислород), например из органических веществ, состоящих из элементов углерода, водорода и кислорода, — сахара, клетчатки, крахмала и др. Убедимся в этом на опытах.



Демонстрационные опыты.

1. Обугливание лучины и бумаги. а) Опустим лучину в концентрированную серную кислоту. Она покернела. Ополоснем ее в воде. Рассмотрим лучину: на ее поверхности образовался уголь — она обуглилась.

б) Положим лист белой бумаги на кафельную плитку. Лучину опустим в раствор серной кислоты (1:5) и затем напишем на листе бумаги формулу серной кислоты. Осторожно нагреем лист над пламенем спиртовки. Кислота становится более концентрированной и обугливает бумагу, на которой отчетливо проявляется надпись: H_2SO_4 .

2. Обугливание сахара. В небольшой химический стакан поместим около 10 г растерто-го в порошок сахара (сахарной пудры). К нему по стеклянной палочке осторожно прильем около 5 мл концентрированной серной кислоты и быстро перемешаем до образования густой кашицы, оставив палочку посередине стакана. Происходит реакция, сахар обугливается (при этом уголь частично превращается в углекислый газ за счет восстановления серной кислоты до сернистого газа). Выделяющиеся газы (CO_2 , SO_2) вскучивают остаточную массу углерода, которая выходит из стаканчика (рис. 23). С помощью стеклянной палочки эту пористую углеродную массу можно вынуть в виде «эскимо»:

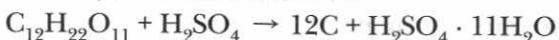


Рис. 23. Окисление (обугливание) сахара серной кислотой

Промышленное значение и применение серной кислоты. Серная кислота — важнейший продукт химической промышленности. В промышленно развитых странах производство серной кислоты занимает первое место среди других химических производств. По производству и использованию серной кислоты судят о развитии промышленности в целом и о химической промышленности в частности. Серная кислота применяется практически во всех областях народного хозяйства и относится к стратегическим видам продуктов производства.

■ Серную кислоту расходуют в огромных количествах (более 50 % всей получаемой кислоты) для производства минеральных удобрений (суперфосфата, сульфата аммония и др.). Ее используют для получения других кислот (соляной, уксусной, плавиковой, фосфорной и др.) из их солей. Много серной кислоты идет на очистку нефтепродуктов от вредных примесей. Серная кислота необходима при производстве взрывчатых веществ, пластмасс, искусственных волокон, красителей. Ее применяют в машиностроении для очистки поверхности металлов перед их электродным покрытием другими металлами (никелирование, хромирование, цинкование). Серную кислоту используют в аккумуляторах, применяемых в транспортных средствах.

Широкое применение находят и соли серной кислоты. Сульфаты аммония и калия используются в качестве удобрений; сульфат натрия — в медицине (в качестве слабительного средства), в производстве соды и стекла. Сульфат кальция (в виде кристаллогидратов: гипса, алебастра и др.) широко применяется в строительном деле и в медицине; купоросы (железный и медный) применяют для борьбы с вредителями растений при опрыскивании, сульфат цинка — для производства минеральных красок и в медицине. Сложно перечислить все области применения серной кислоты и ее солей. Незаменимы они и в химических лабораториях для научных исследований и обучения.

Основные понятия. Оксид серы(VI) • Свойства серной кислоты
• Качественная реакция на сульфат-ион SO_4^{2-} • Сульфаты • Серная кислота

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте характеристику строения и свойств оксида серы(VI).
- ▲ 2. Охарактеризуйте серную кислоту как электролит, запишите уравнения диссоциации серной кислоты и раскройте их суть.
- 3. Опишите физические свойства и окислительные способности концентрированной серной кислоты. Дайте им научное обоснование. Составьте уравнения реакций концентрированной серной кислоты с магнием и ртутью и схемы их электронного баланса. Почему в этих реакциях образуются разные продукты?
- 4. При взаимодействии раствора серной кислоты массой 32 г с избытком раствора нитрата бария выделился нерастворимый в воде и кислотах осадок массой 11,4 г. Определите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.

- 5. Чему равен объем (л), который занимает 8,0 г оксида серы (IV) при н. у.: 1) 2,8; 2) 5,6; 3) 11,2; 4) 22,4?
- * 6. В газовой смеси, состоящей из оксида серы (IV) и кислорода с относительной плотностью смеси по водороду (d_{H_2}), равной 24, часть оксида серы (IV) прореагировала и образовалась газовая смесь с d_{H_2} на 25 % больше, чем плотность исходной смеси. Рассчитайте состав равновесной смеси в объемных процентах.
- * 7. Что можно сказать о гигроскопичности концентрированной серной кислоты и какие меры предосторожности следует соблюдать при разведении ее водой? Предложите рисунки, загадки, рассказ, отражающие это явление.
- * 8. Составьте кроссворд по теме «Кислородные соединения серы».

Круговорот серы в природе. Экологические проблемы, связанные с кислородсодержащими соединениями серы

(Дополнительный материал к главе 4)

Сера относится к биогенным элементам, являющимся основой строения и жизнедеятельности живого организма. Живые организмы, составляющие биосферу Земли, взаимодействуют друг с другом, с солнечной энергией, с веществами, образующими атмосферу, гидросферу и литосферу.

Устойчивость биосфера к воздействию внешних факторов, к которым относится и человеческая деятельность, ухудшающая ее экологическое состояние, обусловлена множеством циклических процессов обмена химическими элементами между атмосферой, гидросферой и литосферой. К таковым относятся и круговороты химических элементов в природе.

Сера как элемент в круговороте веществ включается в последовательный цикл превращений, где одни формы ее существования переходят в другие в ходе разных химических реакций. Наиболее важное значение для жизнедеятельности имеют те циклы превращений серы, которые происходят в почве, в воздухе и в водоемах.

В почве цикл превращений происходит постоянно. Большую роль здесь играют растения, которые получают серу из почвы. Находящаяся в почве сера представлена в виде сульфатов, продуктов разложения горных пород, содержащих серу, а также органических веществ животного и растительного происхождения. Корни растений поглощают почвенную серу, которая, химически преобразуясь, входит в состав серосодержащих аминокислот, т. е. в состав растительных белков. После отмирания растений сера возвращается в почву. Этот переход осуществляется многочисленными микроорганизмами (серобактерии и др.), а также под воздействием почвенного воздуха. При гниении белков выделяется сероводород. Он окисляется кислородом воздуха, но еще быстрее процесс окисления идет под воздействием серобактерий, получающих необходимую для их жизни энергию за счет следующей экзотермической реакции:



Образующаяся сера в зависимости от наличия или отсутствия кислорода либо превращается в залежи свободной серы, либо идет ее дальнейшее окисление, в котором участвует другой вид бактерий, ускоряющих этот процесс:

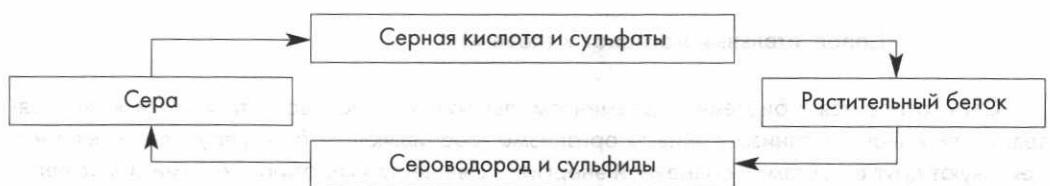


Получающаяся в этой реакции серная кислота реагирует с содержащимися в почве или воде солями более слабых кислот, образуя сульфаты.

Помимо серы растительного происхождения растения могут вводить в круговорот значительное количество серы в виде ее соединений (и прежде всего сульфатов), переносимых воздушными массами, дождевой водой из промышленных районов (заводские дымы и др.). Сульфаты поглощаются корнями растений и вымываются подземными водами, обеспечивая продолжительность круговорота.

Цикл превращений серы в почве можно в общем виде представить следующей схемой.

Схема 2. Превращения серы в почве



В атмосферу сера попадает из разных источников в виде следующих газообразных соединений: сероводород, диоксид серы и др.

Примерно треть всех соединений серы, попадающих в атмосферу, имеет антропогенное происхождение, т. е. связана с производственной деятельностью человека.

Повышенное содержание диоксида серы в атмосфере создает неблагоприятные экологические ситуации, связанные с выпадением «кислотных дождей».

В атмосфере оксид серы (IV) под действием солнечной энергии окисляется до газообразного оксида серы (VI), а при взаимодействии последнего с водяным паром образуются капельки серной кислоты:



Взаимодействуя с другими компонентами воздуха и атмосферной влагой, оксид серы (VI) образует мельчайшие капельки серной кислоты. Они при определенных условиях (дождях, буряках) образуют «кислотные осадки», которые губят лесные массивы и другую растительность, нарушают жизнедеятельность водных экосистем, вызывают серьезные нарушения здоровья животных и человека, особенно их дыхательной системы.

Циклические процессы, связанные с превращениями серы, происходят и в гидросфере — водной оболочке Земли.

Этот цикл также включается в общий круговорот серы в природе. Вода проникает в разные слои почвы, в горные породы, вымывая из них растворимые соединения серы, главным образом в виде анионов серной кислоты (гидросульфат- и сульфат-ионов), перенося их из одного места в другое. Вода образует водоемы, содержащие соединения серы разной концентрации.

Так, в морской воде сера представлена сульфат-ионами (SO_4^{2-}). Ее содержание равно $8,8 \cdot 10^{-2} \%$ (по массе). Одна из удивительных особенностей океанической и морской воды — постоянное соотношение главных ионов, к которым относится и сульфат-ион, во всем объеме Мирового океана. Это указывает на устойчивость динамического равновесия между количеством растворенных веществ, поступающих с поверхности континентов в океан, и их осаждением.

Любая вода гидросферы может рассматриваться как естественный раствор веществ разной концентрации. Однако концентрация растворенных соединений серы в относительно мелких водоемах может резко увеличиваться в случае их загрязнения сточными водами производств, ферм, вымыванием с полей минеральных серосодержащих удобрений, а также и выпадением «кислотных дождей».

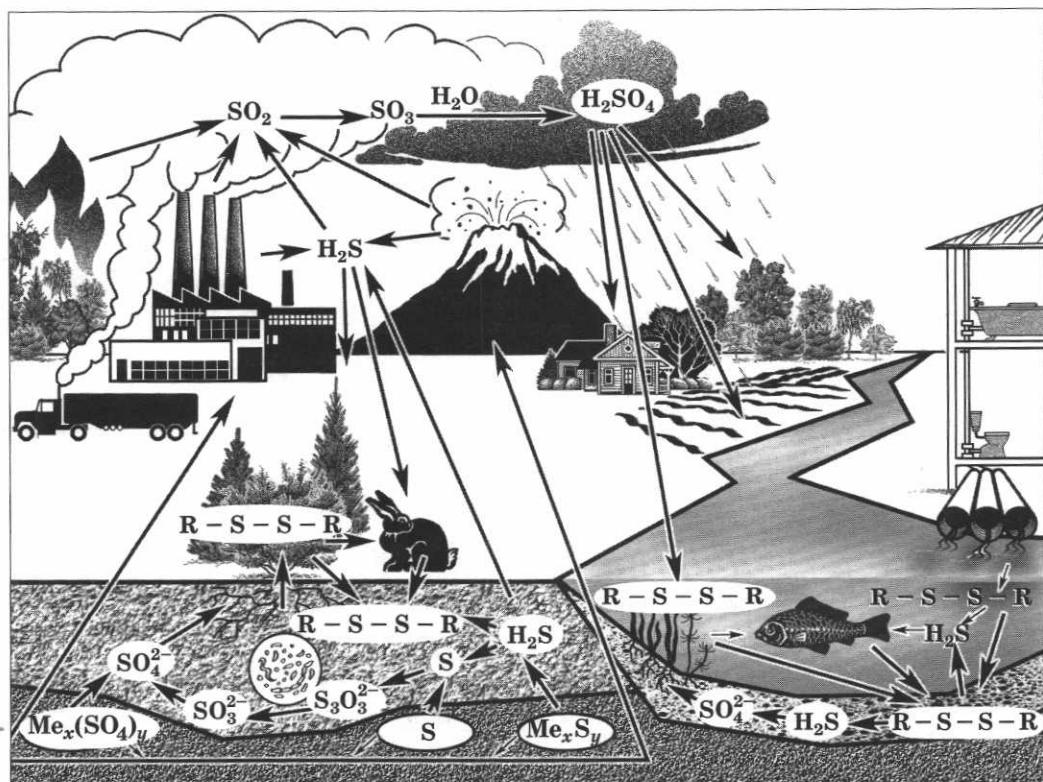


Рис. 24. Круговорот серы в природе

Повышение концентрации ядовитых соединений серы в водоемах резко ухудшает состав воды, изменяет растительный и животный мир водоемов, приводит к исчезновению рыб и другим экологическим проблемам.

В обобщенном виде круговорот серы в природе представлен на рисунке 24, который отражает и экологический аспект этого круговорота (обозначение R—S—S—R означает серу в составе органических соединений).

Творческое задание

- * Составьте кроссворд или ребус, посвященный этой теме.

Глава 5

Подгруппа азота и ее типичные представители

§ 21. Общая характеристика элементов подгруппы азота



Что вам известно об элементах VA-группы?

Охарактеризуйте положение VA-группы в периодической системе и изменение в ней свойств неметаллических элементов.

Составьте схемы строения атомов элементов подгруппы азота. Что общего в строении их атомов и чем они различаются?

Распространенность в природе и биологическая роль. Элементы VA-группы имеют разную распространенность в природе. Азот и фосфор широко распространены в природе и являются важными составными частями как живых организмов, так и окружающей их среды. Элементы мышьяк, сурьма и висмут также относятся к достаточно распространенным элементам земной коры.

■ **Азот** (простое вещество) — важнейшая составная часть атмосферы (78 % ее объема). Атомы азота входят в состав белков растений и животных, встречаются также в составе нитрата натрия в недрах земли. Природный азот состоит из двух стабильных изотопов: ^{14}N (99,635 % массы) и ^{15}N (0,365 % массы).

Фосфор, как и азот, является одним из незаменимых элементов жизни и входит в состав всех живых организмов. В природе встречается также в виде минералов (апатита, фосфатных руд и др.). Препараты фосфора используются в медицине, сельском хозяйстве, авиационной технике, при добыче драгоценных металлов.

Мышьяк, сурьма и висмут распространены в природе гораздо меньше, но также достаточно широко, главным образом в виде сульфидных руд, из которых легко добываются. Мышьяк — один из элементов жизни. В организме он попадает с растительной пищей (примерно $5 \cdot 10^{-8}$ г в сутки), усиливая рост волос и шерсти, придает им блеск и густоту. Уменьшение содержания мышьяка в волосах — причина их поседения. Соединения мышьяка ядовиты. Но в малых дозах они могут оказывать лечебное действие. Препараты мышьяка используют в медицине и ветеринарии.

Строение атомов и свойства элементов VA-группы. Элементы одной подгруппы имеют ряд сходных свойств. Это сходство следует искать во внутреннем строении и свойствах атома в сравнении с атомами других элементов. Строение внешнего электронного слоя можно выразить следующей общей формулой: ns^2np^3 , где n — номер периода.

Атомы элементов VA-группы (азот, фосфор, мышьяк, сурьма, висмут) на внешнем электронном слое имеют пять электронов. Они могут либо отдавать их, либо притягивать к себе еще три электрона от других атомов. Поэтому атомы элементов VA-группы могут проявлять в своих соединениях степени

окисления от -3 до $+5$. Их летучие водородные и высшие кислородные соединения можно обозначить общими формулами: RH_3 и R_2O_5 . Последние имеют кислотный характер.

■ Способность атомов элементов-неметаллов подгруппы азота присоединять электроны проявляется значительно слабее, чем у элементов VIIA и VIA-групп. Причина этого в том, что в периоде с увеличением порядкового номера у атомов число электронов на внешнем слое увеличивается, металлические свойства ослабевают, а неметаллические усиливаются от азота к фтору. Следовательно, у атомов элементов VA-группы неметаллические свойства будут значительно меньше, чем у атомов элементов подгрупп галогенов и кислорода.

Сходство элементов подгруппы азота или их общие характеристики проявляются в сходстве электронных структур, способности их атомов вступать в одни и те же типы реакций и образовывать аналогичные формы соединений с близкими свойствами.

Вместе с тем свойства атомов элементов подгруппы азота имеют и различия. В подгруппе азота при переходе от элемента к элементу сверху вниз будет заметно нарастание металлических свойств. Азот и фосфор – типичные неметаллы. У мышьяка и сурьмы уже обнаруживаются признаки металлов, а у висмута металлические свойства преобладают над неметаллическими. Подобные изменения свойств наблюдаются и у простых веществ, образованных атомами этих элементов.

Электронные структуры и некоторые свойства атомов элементов подгруппы азота обобщены в таблице 16.

Задание. На основе анализа данных этой таблицы установите закономерности изменения свойств атомов элементов VA-группы.

Простые вещества. Некоторые простые вещества элементов VA-группы, особенно фосфор и мышьяк, имеют несколько аллотропных модификаций. Сравнение свойств простых веществ элементов подгруппы азота также отражает закономерное изменение их свойств с увеличением порядкового номера элемента (см. табл. 17).

Водородные и кислородные соединения. Сходное строение внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы азота (ns^2np^3) приводит к образованию сходных форм их водородных и кислородных соединений, в которых их атомы проявляют степени окисления от -3 до $+5$. Они образуют газообразные водородные соединения формы RH_3 . В подгруппе азота свойства водородных соединений изменяются с увеличением порядкового номера элементов также закономерно:

Прочность уменьшается



Таблица 16. Электронное строение и свойства атомов элементов подгруппы азота

Символ	Строение атома	Формулы соединений						
		Радиус атома, нм	ОЭО	Характерная степень окисления в соединениях	Неметаллический характер	RH ₃	Высший оксид	Гидроксид (кислота)
¹⁴ N ₇	2s ² 2p ³ 2p 2s ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	0,071	3,07	-3, +1, +2, +3, +4, +5	↑	NH ₃	N ₂ O ₅ ↑	HNO ₃ – азотная
³¹ P ₁₅	3s ² 3p ³ 3p 3s ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	0,13	2,2	-3, +3, +5		PH ₃	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄ – ортофосфорная
⁷⁵ As ₃₃	4s ² 4p ³ 4p 4s ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	0,148	2,1	-3, +3, +5		AsH ₃	As ₂ O ₅	H ₃ AsO ₄ – мышиаковая
¹²² S ₅₁ b	5s ² 5p ³ 5p 5s ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	0,161	1,8	+3, +5		SbH ₃	Sb ₂ O ₅	HSbO ₃ – сурьмяная
²⁰⁹ B _i ⁸³	6s ² 6p ³ 6p 6s ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↓	0,182	1,7	+3, +5		BiH ₃	В свободном состоянии кислородные соединения не выделены	

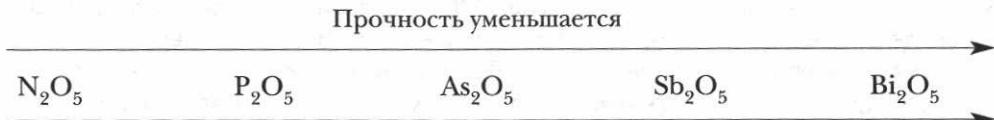
Таблица 17. Свойства простых веществ элементов подгруппы азота

Название вещества	Молекулярная формула	Строение	Физические свойства	Плотность, г/см ³	Temпература, °C	
					плавления	кипения
Азот	N ₂	Молекулярное	Газ, без цвета, запаха, вкуса, малорасторим в воде	0,81 (ж.)	-210	-195,8
Фосфор белый	P ₄	Тетраэдрическая молекула. Молекулярная кристаллическая решетка	Воскообразное вещество, бесцветное, плохо растворимое в воде, но хорошо растворимое в сероуглероде	1,82	44 (под водой)	257
Мышьяк серый	As ₄	Атомная кристаллическая решетка	Хрупкое кристаллическое вещество с металлическим блеском на свежем изломе. В воде нерастворим. Очень слабый проводник электричества	5,72	Сублимируется, переходит из твердого состояния в газообразное (пар) при 615 °C	
Сурьма	Sb ₄	Атомная кристаллическая решетка	Серебристо-белое кристаллическое вещество, хрупкое, плохой проводник тепла и электричества	6,68	630,5	1634
Висмут	Bi _n	Металлическая кристаллическая решетка	Серебристо-серое с розоватым оттенком, хрупкое кристаллическое вещество, напоминающее внешне металл; электропроводность незначительна	9,8	271,3	1550

Общим химическим свойством всех простых веществ элементов подгруппы азота является их способность образовывать с кислородом оксиды, общая формула которых R_2O_3 и R_2O_5 , и соответствующий гидроксид HRO_3 , обладающий кислотным характером.

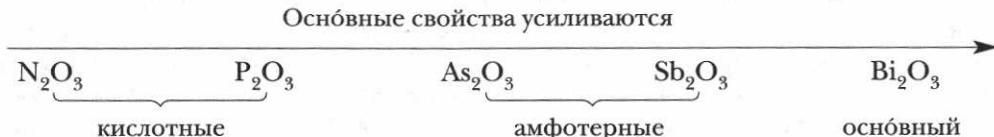
Вместе с увеличением порядкового номера элементов и уменьшением ОЭО их атомов уменьшаются прочность соединений, их кислотный характер.

Рассмотрим это на примере высших кислородных соединений (см. табл. 17).



Кислотные свойства ослабевают

У соединений элементов подгруппы азота со степенью окисления +3 с увеличением порядкового номера элемента более активно по сравнению с соединениями со степенью окисления +5 проявляются основные свойства. Рассмотрим эту закономерность на примере оксидов:



Основные понятия. Подгруппа азота • Элементы подгруппы в природе • Закономерности изменения свойств атомов элементов в подгруппе и их простых веществ

Вопросы и задания

- ▲ 1. Каково распространение элементов VA-группы в природе?
 - 2. В чем различия внешних электронных слоев атомов элементов VA, VIA и VIIA-групп и как это сказывается на проявляемых ими степенях окисления?
 - 3. Природный азот состоит из изотопов азот-14 и азот-15, а висмут — из единственного изотопа висмут-209. Определите состав ядер этих изотопов.
 - 4. Определите степени окисления и массовые доли азота в следующих кислородсодержащих соединениях: NO , NO_2 , HNO_3 .
 - 5. В чем сходство и различия в изменении свойств водородных соединений элементов подгруппы азота по сравнению с подгруппами кислорода и галогенов? Приведите примеры и укажите причину.
 - * 6. Составьте обобщенную характеристику элемента мышьяка в форме карточки-схемы.

История открытия и исследования элементов подгруппы азота

(Дополнительный материал к § 21)

Открытие практически всех элементов подгруппы азота связано с алхимическими опытами, с попытками превращения элементов в золото.

Элементы подгруппы азота были известны еще в глубокой древности. Приоритет открытия азота принадлежит Китаю, где уже в VIII в. его знали как составную часть воздуха, не поддерживающую горения, и противопоставляли его кислороду. Первенство открытия азота в Европе приписывают англичанину Даниэлю Резерфорду, который в 1772 г. исследовал воздух сосуда, в котором жила и погибла мышь. Он характеризовал азот как газ, который не поддерживает горения и губит жизнь. Еще раньше шведский аптекарь Карл Шееле (впоследствии известный химик) впервые выделил азот из воздуха, но не был уверен в открытии нового вещества. Почти одновременно с ним азот получил другой известный ученый той эпохи — Генри Кавендиш.

Азоту дали сразу три названия, что вносило неразбериху в номенклатуру веществ: его называли и «безжизненным», и «удушливым газом», и «рождающим селитру». Первое название (от греч. азот, где α — «отрицание», ζέ — «жизнь») закрепилось в русской и французской номенклатуре. Немцы предпочли второе название (*Stickstoff* — «удушливый воздух»), а англичане — третье (от лат. *Nitrogenium* — «рождающий селитру»). Первая буква третьего названия — N — и стала в дальнейшем международным символом этого элемента.

Фосфор был известен арабским алхимикам еще в XII в. Открытие фосфора произошло в эпоху Возрождения в период столкновения алхимии с еще только нарождающейся экспериментальной химией. Он был выделен из мочи. Однако более глубоко изучен и предъявлен как элемент в 1669 г. алхимиком Хеннингом Брандом. Он открыл и изучил одну из его модификаций — белый фосфор. Полученное им белое прозрачное кристаллическое вещество, светящееся в темноте, производило ошеломляющее впечатление на людей. Впоследствии были открыты и изучены и другие модификации фосфора и его соединений. Всестороннее изучение фосфора привело к утверждению его как «многогранного» (состоящего из многих модификаций) и светоносного нового химического элемента.

Аналоги фосфора (мышьяк, сурьма и висмут) были известны задолго до открытия фосфора, поскольку легко извлекались из сульфидных руд. **Мышьяк** в Европе впервые был открыт в XII в. алхимиком Магнусом, а затем врач Парацельс широко пропагандировал целебные свойства соединений мышьяка (небольшие дозы мышьяка усиливают обмен веществ, придают человеку бодрость и силу). Но в большей мере он известен с древности как сильный «мышиний яд», что закрепило за ним название «отравитель». Необычайная ядовитость мышьяка объясняет, почему алхимическим символом для него стала извивающаяся змея (рис. 25).

Китайские алхимики открыли мышьяк независимо от европейцев в 1600 г. Они не только знали о его ядовитости, но и умели отличать отравление мышьяком, как причину смерти, от других. Они широко использовали мышьяк для защиты рисовых полей от вредителей.

В настоящее время мышьяк и его соединения используют в качестве основы всех боевых отравляющих веществ, в лечебных целях (в стоматологии, для борьбы с некоторыми недугами). Мышьяк является элементом технического прогресса. Особенно широко применяются

в технике полупроводниковые свойства мышьяка и его соединений (для выпрямителей и усилителей, в качестве добавок к полупроводниковым сплавам).

Сурьма была известна уже в античной древности, и ее природное соединение (сурьмяный блеск) применялось в косметике для чернения бровей и ресниц. У алхимиков сурьма использовалась для растворения металлов. Поражающее алхимиков свойство сурьмы растворять («пожирать») металлы, в том числе и золото, предопределило ее название «волк металлов». Алхимическим символом сурьмы был волк с раскрытой пастью, заглатывающий золото (рис. 26).

Название этого элемента произошло от названия природного минерала Sb_2S_3 — сурьмяный блеск. История сурьмы с изобретением книгопечатания получила свое продолжение. Сурьма стала широко применяться для производства сплава, из которого делается типографский шрифт. Она применяется в полупроводниковых приборах и как катализатор в органическом синтезе ($SbCl_3$).

Последний элемент подгруппы азота (висмут) также хорошо был известен алхимикам и применялся ими в медицине. Однако они не считали висмут самостоятельным элементом.

По учению алхимиков, металлы произрастали подобно растениям из земли под излучением собственной планеты. В это время было известно семь планет и все они были закреплены за уже известными тогда металлами. Для висмута как металла планеты не хватило, и его не признали как индивидуальный элемент. И лишь в середине XVIII в. он получил статус самостоятельного элемента. В свободном состоянии висмут используется в ядерных реакторах как теплопоглотитель. Широкое применение находят и его легкоплавкие сплавы. Например, сплав висмута, свинца и олова используется для изготовления легкоплавких заглушек в автоматических огнетушителях.

Таким образом, развитие цивилизации, научно-технический прогресс общества и практика стимулируют дальнейшие исследования свойств элементов и их соединений, развитие их истории.

Творческие задания

- * 1. Используя дополнительную литературу («Книга для чтения по химии», «Химическая энциклопедия», «Популярная библиотека химических элементов» и др.) и другие источники информации, охарактеризуйте алхимический период в развитии химии и достижения алхимиков в изучении элементов VA-группы.

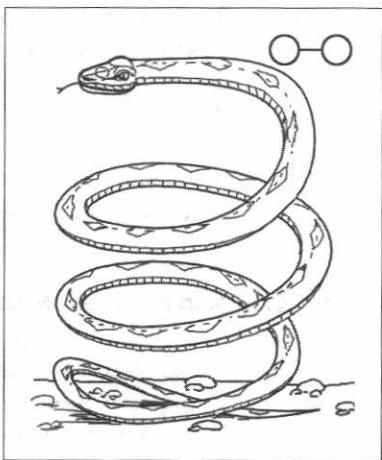


Рис. 25. Алхимический знак мышьяка

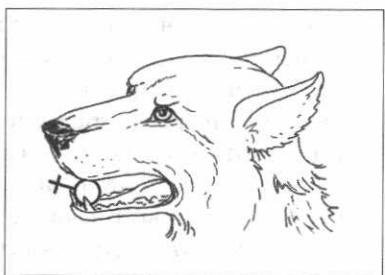


Рис. 26. Сурьма — волк металлов

- * 2. Используя материал параграфа и дополнительную информацию об элементах подгруппы азота, составьте небольшой занимательный рассказ или стихотворение, кроссворд, ребус по этой теме.
- * 3. Углубите свои знания о применении мышьяка, сурьмы и висмута и их соединений в науке и технике. Предложите схему их применения.
- * 4. Найдите сходство и различия у элементов подгруппы азота и у их простых веществ. Представьте эти данные в форме таблицы.

§ 22. Азот как элемент и как простое вещество

- ?** Когда, кем и как был открыт элемент азот? Как распространен этот элемент в природе? Чем объясняется несовпадение его названия с символом? Какое значение имеет азот для существования жизни на Земле? Что вы знаете об элементе азоте? Дайте его общую характеристику, составьте электронную формулу и электронную схему строения его атома. Что вы знаете о простом веществе азоте?

Азот является начальным и важнейшим элементом VA-группы периодической системы. Этот элемент и его соединения играют первостепенную роль в существовании жизни на Земле, имеют большое практическое значение и оказывают огромное влияние на развитие научно-технического прогресса общества. Жизнь многим обязана азоту, но и азот своим происхождением обязан жизненным процессам.

Азот — типичный неметаллический элемент. В отличие от других элементов VA-группы, он является элементом 2-го периода, а следовательно, его атом не имеет *d*-подуровня и возможностей увеличения валентности.

Имея пять электронов на внешнем энергетическом уровне, азот способен проявлять степени окисления от -3 до $+5$. Наличие трех неспаренных электронов предполагает возможность образования трех химических связей с другим атомом азота или атомами других элементов:



Проблема. Почему атомы азота присоединяют электроны активнее атомов серы и фосфора?

Простое вещество азот при нормальных условиях — молекулярное, газообразное, малоактивное вещество, молекула которого состоит из двух атомов. Азот не имеет аллотропных форм.

Физические свойства азота и строение молекулы. Азот — бесцветный газ, не имеет запаха, малорастворим в воде (в 100 объемах H_2O растворяется при н. у. 2,5 объема N_2). Он немного легче воздуха. При -196°C азот сжижается, а при -210°C превращается в снегоподобную массу. Молекулярный азот инертен. Находясь в составе воздуха, он не реагирует даже с таким активным окислителем, как кислород, в котором горит даже менее активный, чем азот, неметалл — углерод.

Проблема. В чем причина противоречия между высокой реакционной способностью одиночных атомов азота и инертностью молекулярного азота?

■ Ответ следует искать в строении молекулы азота, в механизме ее образования и в характере химической связи между атомами в молекуле.

При образовании молекулы азота:



одиночные атомы связываются за счет спаривания трех неспаренных *p*-электронов от каждого из атомов азота. Это приводит к образованию устойчивой восьмиэлектронной конфигурации в молекуле азота, связи между атомами азота. Связь в молекуле N_2 ковалентная неполярная, тройная, очень прочная ($E_{\text{св}} = 942 \text{ кДж/моль}$). Для того чтобы разорвать связи атомов в одном моле молекул, потребуется затратить также 942 кДж. Именно этим объясняется инертность молекулярного азота.

Химические свойства молекулярного азота. Азот химически малоактивен. Он не поддерживает ни дыхания, ни горения. При комнатной температуре реагирует только с литием, образуя нитрид лития Li_3N .

Сравнивая химическую активность галогенов, кислорода и азота, можно сделать следующий вывод:

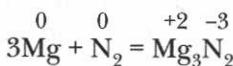
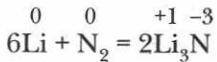
Чем прочнее молекула простого вещества-неметалла, чем большим числом ковалентных связей она образована, тем труднее данное вещество вступает в химические взаимодействия.

Для разрыва молекулы фтора F_2 , кислорода O_2 , азота N_2 следует затратить энергию (в кДж/моль):

$F-F$	$O=O$	$N \equiv N$
151	494	942

Реакции, в которые вступает азот, являются окислительно-восстановительными, где азот проявляет свойства как окислителя, так и восстановителя.

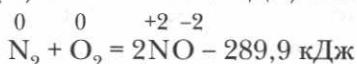
1. Взаимодействие азота с металлами. При повышенной температуре он соединяется со многими металлами, а при комнатной – только с литием, образуя нитриды соответствующих металлов, выступая в качестве их окислителя:



Большинство нитридов металлов – механически, термически и химически стойкие соединения, что позволяет использовать их в качестве высокопрочных материалов.

2. Взаимодействие азота с неметаллами. С неметаллами (S, P, O₂ и др.) азот взаимодействует при еще более высокой температуре. Так, реакция азота с кисло-

родом начинается при температуре 3000–4000 °С (например, при электрическом разряде). Эта реакция эндотермическая (энергия связи в молекуле оксида азота (II) составляет 627 кДж/моль, т. е. значительно меньше, чем в молекуле азота):



■ Для осуществления реакций с участием азота требуется много энергии — он химически пассивен. Мы не всегда учитываем положительное значение этой химической пассивности. Не будь азот так инертен, в атмосфере он вступал бы в реакцию с кислородом воздуха, и жизнь на нашей планете перестала бы существовать, поскольку живые существа захлебнулись бы от несовместимых с жизнью оксидов азота, задохнувшись бы в бескислородной атмосфере азота.

Для азота известно много соединений и с атомами других элементов, но непосредственным взаимодействием простых веществ они, как правило, не получаются.

Получение и применение азота. В промышленности азот получают из воздуха, используя различие в температурах кипения азота и кислорода.

Азот широко применяют в химической промышленности для получения аммиака. В электротехнике и других отраслях промышленности он используется как инертная среда, например для заполнения электрических лампочек, при перекачке горючих жидкостей, сушке взрывчатых веществ и т. д. Применение азота предопределено его свойствами, в частности его химической инертностью.

Основные понятия. Физические свойства азота • Химические свойства азота • Применение азота

Вопросы и задания

- ▲ 1. Рассчитайте относительную плотность молекулярного азота по воздуху.
- 2. Почему реакционная способность атома и молекулы азота различны?
- ▲ 3. В какие реакции и при каких условиях вступает молекулярный азот?
- ▲ 4. Напишите уравнения реакций взаимодействия азота: а) с алюминием; б) с кислородом. Укажите его функцию в этих процессах.
- 5. Раскройте окислительно-восстановительную сущность и характер реакции: $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$. Расставьте коэффициенты методом электронного баланса.
- 6. Составьте схему применения азота на основании его свойств.
- 7. В каком из следующих веществ: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (мочевина), NH_4NO_3 (нитрат аммония) или NH_4NO_2 (нитрит аммония) — массовая доля азота максимальна?

§ 23. Аммиак

? Составьте схему строения молекулы аммиака и раскройте механизм ее образования.

Какую степень окисления имеет атом азота в аммиаке и почему?

Какая связь называется водородной? Покажите на примере молекулы воды, изучив схему ее образования (см. учебник химии для 8 класса).

Аммиак – одно из важнейших водородных соединений азота (их у него несколько). Он имеет огромное практическое значение. Жизнь на Земле обязана своим существованием способности некоторых бактерий превращать азот воздуха в аммиак.

Строение молекулы аммиака. Молекула аммиака образуется за счет ковалентных связей трех *p*-электронов атома азота с тремя *s*-электронами атомов водорода (см. рис. 27). Вследствие разницы значений ОЭО атомов азота и водорода связи N–H полярны. Общие электронные пары смещены к атому азота как к более электроотрицательному. Три атома водорода присоединяются к атому азота так, что их связи образуют углы около 100° , т. е. молекула аммиака имеет пирамидальную форму. Одна из вершин молекулы аммиака занята неподеленной электронной парой атома азота (см. рис. 28). Молекула аммиака сильно полярна.

Получение аммиака. Аммиак может быть получен несколькими способами. В лаборатории аммиак получают действием щелочей на соли аммония при нагревании (см. рис. 29).



Демонстрационный опыт. Получение аммиака. Для получения аммиака возьмем примерно равные объемы (2–3 ложки) мелкокристаллического хлорида аммония NH_4Cl и твердой (лучше слегка влажной) гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Оба порошка перемешаем в фарфоровой ступке и поместим в круглодонную колбу, заполнив ее приблизительно на $\frac{1}{3}$ (при меньшем количестве смеси образовавшиеся при реакции капли воды будут стекать на более нагретые стенки нижней половины колбы, и она может треснуть). Осторожно нагреем колбу со смесью. Наличие аммиака определим по запаху. Выделяющийся аммиак соберем в демонстрационную пробирку способом вытеснения воздуха и проделаем с ним опыты, подтверждающие его свойства.

Концентрированный раствор аммиака, поступающий в лаборатории, содержит 25 % аммиака. В домашнем обиходе используется аптечный раствор «нашатырный спирт», содержащий 10 % аммиака.

Физические свойства аммиака. Аммиак – бесцветный газ с резким запахом, почти в два раза легче воздуха. Его относительная плотность по воздуху d_v равна 0,48. При охлаждении аммиака до -33°C он сжижается.

Аммиак прекрасно растворяется в воде вследствие своей полярности (в 1 объеме воды растворяется 700 объемов аммиака), а также благодаря образованию водородных связей между молекулами аммиака и воды.

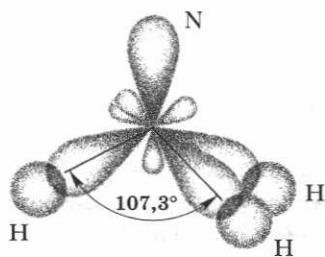


Рис. 27. Образование связей в молекуле аммиака

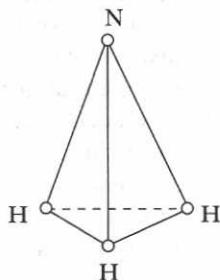


Рис. 28. Модель молекулы NH_3

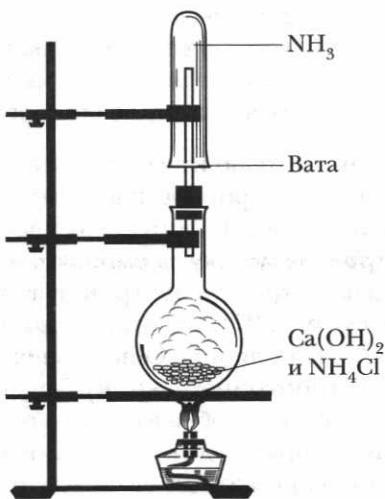
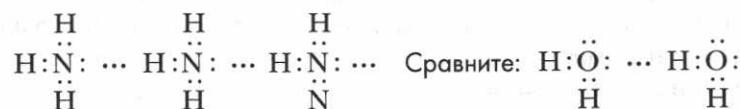


Рис. 29. Получение аммиака в лаборатории

■ Молекулы жидкого аммиака, как и молекулы воды, могут образовывать ассоциаты за счет возникновения водородных связей:



Водородная связь возникает между атомом водорода одной молекулы аммиака, несущим частичный положительный заряд, и электроотрицательным атомом азота другой молекулы аммиака.



Демонстрационный опыт. Растворимость аммиака NH_3 в воде.
Этот опыт можно проделать, заполнив аммиаком цилиндр или пробирку (см. рис. 30). (Проводить в вытяжном шкафу!)

Для демонстрации хорошей растворимости аммиака в воде можно провести опыт «Фонтан», который описан при изучении растворимости хлороводорода в 8 классе.

Растворимость аммиака еще больше, чем у HCl : в колбе создается вакуум, и немедленно начинает бить фонтан. Если добавить в раствор аммиака лакмус или фенолфталеин, они покажут не кислотный, а щелочной характер раствора, что указывает на наличие в нем гидроксид-иона.



Лабораторный опыт. Изменение окраски индикатора в растворе аммиака. В пробирку с раствором аммиака прилейте несколько капель фенолфталеина. Раствор окрасился в малиновый цвет, что указывает на наличие в нем гидроксид-ионов OH^- .

Откуда они взялись в растворе? По всей вероятности, вследствие отнятия от молекул воды ионов водорода H^+ молекулами аммиака.

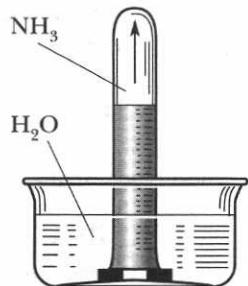
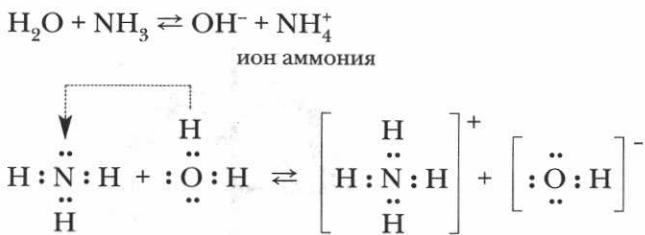


Рис. 30. Растворение аммиака в воде

Проблема. Откуда и как в данном растворе появились гидроксид-ионы?

Обратимся вновь к анализу происходящего и с помощью ионных уравнений рассмотрим механизм процесса:



Задание. Попробуйте самостоятельно объяснить этот процесс.

■ Молекула аммиака принимает положительно заряженный протон молекулы воды, предоставляя в общее пользование неподеленную электронную пару атома азота. По донорно-акцепторному механизму образуется дополнительная связь N—H, что ведет к возникновению иона аммония с зарядом +1: $[\text{NH}_4]^+$. Оставшийся гидроксид-ион OH^- придает аммиачной воде щелочного характера.

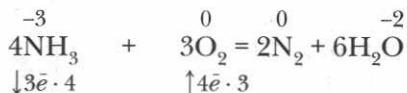
При работе с аммиаком надо помнить, что даже незначительное содержание его приводит к раздражению слизистой оболочки носа, горла и т. д. Повышенное содержание аммиака в воздухе приводит к поражению глаз, воспалению легких.

Средства первой помощи при отравлении аммиаком: свежий воздух, обильное промывание глаз водой, вдыхание водяного пара.

Химические свойства аммиака. Аммиак – химически активное соединение. Он вступает в реакции со многими веществами. Наиболее характерны для него реакции окисления и присоединения, что связано со степенью окисления азота (-3) в молекуле аммиака и с особенностями ее строения.

1. Реакции окисления. В окислительно-восстановительных реакциях аммиак может выступать только в качестве восстановителя.

Он вступает в окислительно-восстановительную реакцию с кислородом — горит в кислороде:



восстановитель окислитель



Демонстрационный опыт. Горение аммиака в кислороде. (Необходимо проводить в вытяжном шкафу!) В небольшой стаканчик нальем $\frac{1}{3}$ концентрированного раствора аммиака (25 %) и пропустим через него струю кислорода из газометра или кислородной подушки. Аммиак летуч. Поднесем к смеси паров аммиака и кислорода зажженную луchinку. Пары аммиака над поверхностью раствора вспыхивают и горят зеленоватым пламенем. Азот при этом окисляется до свободного азота (рис. 31).

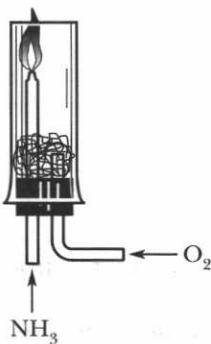


Рис. 31. Горение аммиака

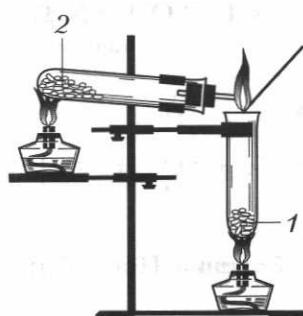
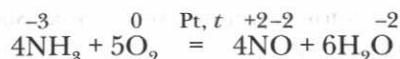


Рис. 32. Горение аммиака
(лабораторный вариант)



Лабораторный опыт. В лапках штатива укрепите пробирку 1 со смесью твердых хлорида аммония и гидроксида кальция и пробирку 2 с перманганатом калия (рис. 32), снабженную газоотводной трубкой. Конец трубки установите над пробиркой 1. Нагрейте пробирки. Как только начнется энергичное выделение аммиака (определите по запаху), к отверстию пробирки 1 поднесите лучинку. Аммиак загорится. Сравните эти опыты.

■ В присутствии катализатора процесс окисления аммиака идет до образования оксида азота (II). При пропускании смеси аммиака с кислородом (воздухом) над раскаленной платиной (катализатор) выделяется бесцветный газ NO, который на воздухе быстро буреет (окисляется дальше):



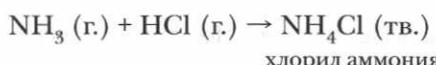
Эта реакция имеет большое значение, так как лежит в основе промышленного получения азотной кислоты из аммиака.

2. Реакции присоединения. Аммиак активно соединяется как с водой, так и с кислотами.



Демонстрационный опыт. Взаимодействие раствора аммиака с соляной кислотой. Смочим в концентрированных растворах соляной кислоты и аммиака две чистые стеклянные палочки и сблизим их. Выделяется белое облако дыма хлорида аммония.

При взаимодействии аммиака с соляной кислотой происходит реакция присоединения:



Аммиак взаимодействует и с другими кислотами.

Продуктами взаимодействия аммиака с кислотами являются соли аммония.

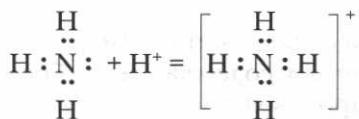
Проблема. За счет чего аммиак может вступать в реакции присоединения, если все валентные электроны использованы на образование связи, а атомы азота и водорода в его молекуле имеют устойчивые электронные конфигурации?



Лабораторный опыт. Изменение окраски индикатора в растворе аммиака. В пробирку с раствором аммиака прилейте несколько капель фенолфталеина. Раствор окрасился в малиновый цвет, что указывает на наличие в нем гидроксид-ионов OH^- .

Откуда они взялись в растворе? По всей вероятности, вследствие отнятия от молекул воды ионов водорода H^+ молекулами аммиака.

■ Обратимся вновь к строению атома азота и молекулы аммиака. Вспомните механизм образования иона гидроксония при растворении хлороводорода в воде (см. § 5). За счет неподеленной пары электронов атома азота молекулы аммиака устанавливают прочную ковалентную связь с ионом водорода молекулы воды по донорно-акцепторному механизму с образованием катиона аммония NH_4^+ :



В водном растворе ион аммония играет роль катиона, а гидроксид-ион воды создает щелочную среду.

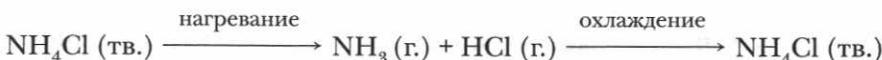
| **Реакции аммиака с кислотами идут по такому же механизму, как и с H_2O .**

Задание. Напишите уравнения реакций аммиака с азотной и серной кислотами. Назовите продукты этих реакций.

Соли аммония. С многооснбными кислотами аммиак образует соли двух видов: *кислые*, например NH_4HSO_4 (гидросульфат аммония), и *средние*, например $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сульфат аммония).

Свойства солей аммония сходны со свойствами солей щелочных металлов, особенно солей калия и рубидия. Это белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (см. таблицу растворимости). Они сильные электролиты.

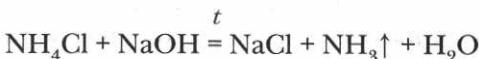
Твердые соли термически неустойчивы и при нагревании разлагаются. Если соль аммония образована летучей кислотой, то при нагревании выделяются кислота и аммиак, способные при охлаждении вновь образовать соль:



? Вспомните процесс возгонки кристаллического иода. Чем этот процесс отличается от процесса разложения хлорида аммония?

В остальном соли аммония проявляют общие свойства класса солей.

Качественной реакцией для иона аммония NH_4^+ является взаимодействие солей аммония с щелочами при нагревании:



Лабораторный опыт. Качественная реакция на ион аммония NH_4^+ .

В пробирку с раствором хлорида аммония прилейте раствор щелочи и подогрейте. Аммиак обнаруживается по запаху, а также по окрашиванию влажной лакмусовой бумажки, внесенной в верхнюю часть пробирки.

Применение аммиака и солей аммония. Большая часть аммиака используется для производства азотной кислоты и ее солей, соды, минеральных удобрений, содержащих азот. Жидкий аммиак применяют в холодильных установках. Нашатырный спирт применяют в медицине, а также в быту для выведения пятен в составе пятновыводящих смесей. Водные растворы аммиака применяют в химических лабораториях (рис. 33).

Широкое практическое применение находят и соли аммония. Нитрат аммония в смеси с сульфатом аммония используется как азотсодержащее удобрение. Нитрат аммония является компонентом при производстве взрывчатых веществ — аммоналов. Хлорид аммония (нашатыр¹) применяют при пайке металлов для очистки их поверхности (за счет хлороводорода, выделяющегося при разложении нашатыря), при их сварке, а кроме того — в сухих элементах (электрических батареях) в качестве электролита.

¹ Нашатырь — техническое название хлорида аммония. Не путайте с нашатырным спиртом.

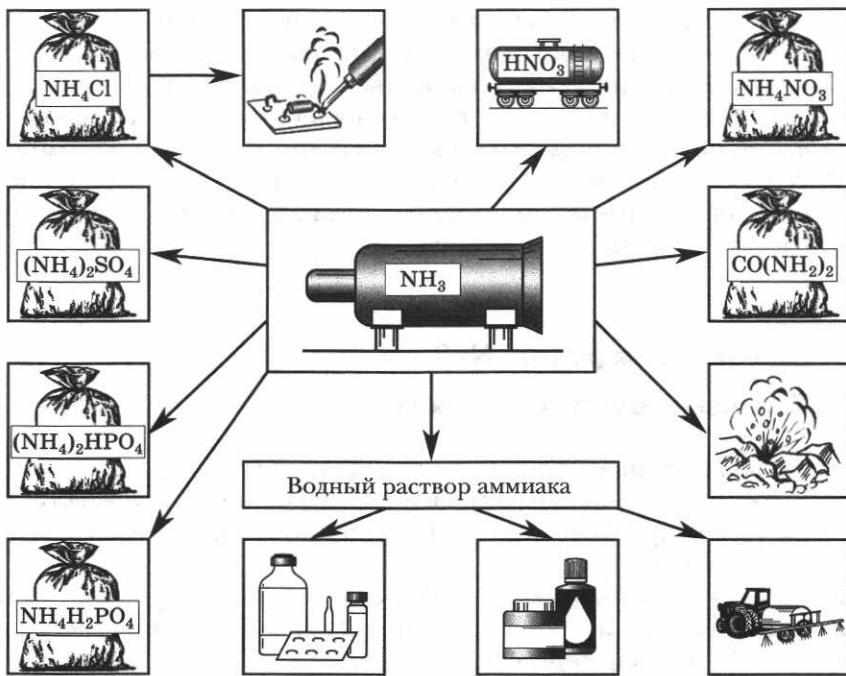
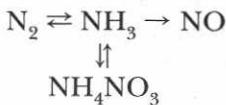


Рис. 33. Применение аммиака

Основные понятия. Способы получения аммиака • Свойства аммиака • Соли аммония • Катион аммония и механизм его образования • Качественная реакция на ион аммония NH_4^+

Вопросы и задания

- ▲ 1. Каково строение молекулы аммиака и как оно предопределяет его физические и химические свойства?
- 2. Изобразите схему образования иона аммония и объясните его механизм.
- 3. Как объяснить хорошую растворимость аммиака в воде? Какие процессы при этом происходят? Запишите уравнения реакций.
- 4. Как осуществить предложенные ниже превращения?



Напишите уравнения этих реакций и укажите их условия.

- 5. Смешали 10,7 г хлорида аммония с 6 г гидроксида кальция и смесь нагрели. Какой газ и в каком количестве по его массе и объему выделился (н. у.)?

- 6. Почему аммиак с кислотами реагирует активнее, чем с водой? Запишите уравнения этих реакций и раскройте их смысл.
- 7. Какие соли и в каком количестве образуются в растворе, содержащем 49 г серной кислоты, при поглощении им 16,8 л аммиака (н. у.)?
- 8. Установите взаимосвязь свойств и применения солей аммония.
- 9. В каком объеме воздуха содержится количество азота, достаточное для получения 2 м³ аммиака, если в реакцию с водородом вступает 20 % азота?

Практическая работа № 2

Получение аммиака и опыты с ним

Оборудование: штатив с лапкой; спиртовка (горелка); пробка с газоотводной трубкой; стеклянная лопаточка (шпатель); фарфоровая ступка; стеклянная палочка; стакан или кристаллизатор, наполненный водой; лучинки; ватный тампон; сухие пробирки.

Реактивы: лакмусовая бумажка (или фенолфталеин); хлорид аммония; гидроксид кальция (гашеная известь); раствор аммиака (1%-ный); раствор соляной кислоты (1:3); раствор серной кислоты (1:5).

При выполнении опытов **необходимо соблюдать правила техники безопасности**, для чего вспомните:

- 1) правила обращения со спиртовкой и нагревания жидкостей;
- 2) правила обращения с кислотами и аммиаком;
- 3) правила дозирования и приливания (добавления) веществ;
- 4) как правильно нюхать газы;
- 5) правила уборки и ликвидации последствий опытов.



Из каких веществ и как получают в лаборатории аммиак?

Какими свойствами обладает аммиак, какие из них можно и важно осуществить практически?

Проблема. Какова связь конструкции прибора для получения аммиака со свойствами реагентов и продуктов реакции?

Опыт 1. Получение аммиака и растворение его в воде.

В фарфоровой ступке хорошо перемешайте равные объемы твердых хлоридов аммония и гидроксида кальция. Вещества возьмите столько, чтобы смесью их можно было заполнить пробирку на $\frac{1}{3}$. Засыпьте смесь в пробирку и закройте ее пробкой с газоотводной трубкой. Закрепите пробирку наклонно к лапке штатива так, чтобы пробка была несколько ниже дна пробирки.

Наденьте на свободный конец трубки сухую пробирку, закрыв снизу ее отверстие ватным тампоном. Начните нагревать смесь. Сначала прогрейте всю пробирку, а затем то место, где находится смесь. Обратите внимание на конденса-

цию паров воды у пробки. Когда почувствуете запах, заткните пробирку пальцем и, не переворачивая, погрузите пробирку с газом в стакан или кристаллизатор с водой.

Наблюдайте быстрое засасывание воды в пробирку. Чем вызвано это явление?

Переверните пробирку с раствором и испытайте раствор лакмусовой или фенолфталеиновой бумажкой. Что наблюдаете? Какой вывод можно сделать?

Опыт 2. Взаимодействие амиака с кислотами.

Снова слегка нагрейте смесь хлорида аммония с гидроксидом кальция, переверните газоотводную трубку вниз и попеременно опускайте ее в пробирки, на $\frac{1}{4}$ заполненные растворами соляной и серной кислот, но не касайтесь их газоотводной трубкой. Что наблюдаете? Во всех пробирках над поверхностью растворов кислот образуется «белый дым», состоящий из твердых частиц. На кончике газоотводной трубы видны кристаллики солей. Что произошло? Какие продукты образовались?

Запишите уравнения возможных реакций и сделайте выводы относительно свойств амиака и его водного раствора.

Опыт 3. Взаимодействие солей аммония со щелочами (распознавание солей аммония).

В одну пробирку поместите немного кристаллического сульфата аммония, в другую — нитрата аммония. В обе пробирки прилейте по 1–2 мл раствора гидроксида натрия и слегка нагрейте. Выделяется газ с резким запахом. Это уже знакомый вам амиак. Поднесите к отверстию этих пробирок лакмусовую бумажку, смоченную в дистиллированной воде. Лакмус синеет.

Запишите уравнения реакций и сделайте выводы относительно распознавания солей аммония среди других веществ.

§ 24. Оксиды азота

■ Какие вещества называются оксидами и на какие группы они делятся?

К каким группам оксидов относятся оксиды неметаллов?

С какими оксидами азота вы встречались при изучении химии?

К важнейшим кислородсодержащим соединениям азота относятся оксиды, кислородсодержащие кислоты и их соли.

Для азота известны оксиды, отвечающие всем его возможным положительным степеням окисления (+1, +2, +3, +4, +5): N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 (N_2O_4 – это димер NO_2). Важнейшие из них NO и NO_2 .

■ При обычных условиях азот с кислородом не взаимодействует. Лишь при пропускании через их смесь электрического разряда или непосредственно в грозу может образоваться оксид азота (II) – NO . Остальные оксиды азота получаются из азотной кислоты или ее солей.

Первые два оксида — N_2O и NO — несолеобразующие оксиды, остальные — солеобразующие кислотные оксиды. Наибольшее практическое значение из них имеют два оксида — оксид азота (II) и оксид азота (IV), которые и будут изучаться. Диоксид азота NO_2 часто рассматривают как кислотный оксид, образующий азотистую и азотную кислоты.

Некоторые свойства оксидов азота представлены в обобщающей таблице 18.

Таблица 18. Свойства оксидов азота

Формула	Название	Характер оксида	Физические свойства	Химическая активность. Биологические свойства
N_2O	Оксид азота (I) — веселящий газ	Несолеобразующие	Бесцветный газ со сладковатым запахом, нерастворим в воде	Химически малоактивен, термически неустойчив; слабый наркотик
NO	Оксид азота (II) — монооксид азота		Бесцветный газ, малорастворим в воде	Не реагирует со щелочами, легко окисляется воздухом
N_2O_3	Оксид азота (III) — азотистый ангидрид	Солеобразующие	Темно-синяя жидкость, растворима в воде с образованием азотистой кислоты	Проявляет свойства ангидридов кислот
NO_2	Оксид азота (IV) — диоксид азота		Бурый газ со специфическим запахом, растворим в воде; легко димеризуется	Проявляет свойства кислотных оксидов; ангидрид азотистой и азотной кислот; термически неустойчив, дыхательный яд
N_2O_5	Оксид азота (V) — азотный ангидрид		Белое кристаллическое вещество, $t_{\text{пл}} = 32,3^\circ\text{C}$, растворимо в воде	Проявляет свойства кислотных оксидов, термически неустойчив; ядовит

Оксид азота (II)

Газообразное вещество без цвета и запаха при нормальных условиях, мало-растворимо в воде: при 0 °C в 1 объеме воды растворяется всего 0,07 объемаmonoоксида азота. При $t = -151,8$ °C сжижается, при $t = -163,7$ °C затвердевает.

По химическим свойствам оксид азота (II) относится к несолеобразующим, или безразличным, оксидам, так как он не образует никакой кислоты и не реагирует со щелочами. Но он легко окисляется кислородом воздуха. Стоит только снять с сосуда с оксидом азота (II) закрывающее его стекло, как над сосудом появляется бурое облако оксида азота (IV) с резким запахом (рис. 34).

Эта реакция экзотермическая и обратимая. Реакция протекает следующим образом:

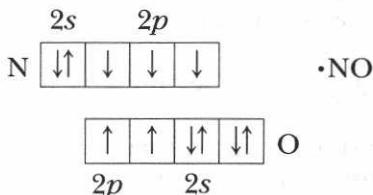


При повышении температуры и понижении давления равновесие смещается влево.

Проблема. Какова причина такой высокой реакционной способности этого несолеобразующего оксида?

■ Способность NO вступать в окислительно-восстановительные реакции предопределена низкой степенью окисления атома азота +2, что объясняет возможность ее дальнейшего окисления. Но в данном случае поражает высокая химическая активность этого вещества. Ее следует искать в особенностях строения молекулы NO.

Молекула оксида азота (II) не совсем обычна по своему строению. Обратимся к схеме образования химической связи между атомом азота и атомом кислорода.



Молекулы, имеющие орбиталь с одним неспаренным электроном, обладают высокой химической активностью.

Оксид азота (II) – единственный из всех оксидов азота, который образуется при непосредственном взаимодействии кислорода с азотом.

эл. разряд



Вы уже знакомы с этой реакцией, идущей при электрическом разряде или очень высокой температуре (около 3000 °C) (рис. 35).

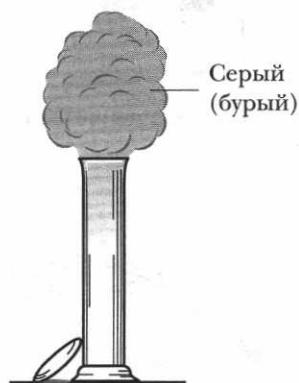


Рис. 34. Окисление оксида (II) на воздухе

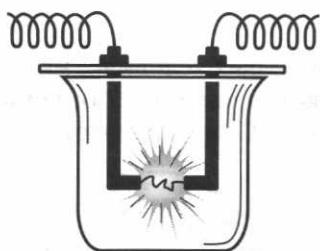


Рис. 35. Соединение азота с кислородом



Рис. 36. Образование оксида азота при грозовом разряде

Оксид азота (IV)

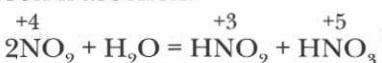
Оксид азота (IV), или диоксид азота, при обычных условиях – газ бурого цвета с характерным запахом. При температуре 21,3 °С он сжижается, а при температуре 9,3 °С превращается в бесцветную кристаллическую массу. **Пары диоксида азота ядовиты!** Вдыхание их приводит к отравлению, вредно действуя на сердце и легкие.

Диоксид азота способен к димеризации в N_2O_4 , т. е. к соединению двух молекул в одну.

Проблема. Чем объяснить склонность диоксида азота к димеризации, учитывая, что водородные связи в этом случае возникнуть не могут?

Оксид азота (IV) хорошо растворим в воде.

При растворении оксида азота (IV) в воде образуется смесь двух кислот: азотистой и азотной:



Демонстрационный опыт. Растворение оксида азота (IV) в воде. В цилиндр, заполненный NO_2 , опущенный в чашку с водой, подведем газоотводную трубку от газометра с кислородом. Кислород порциями пропускается в цилиндр. Над водой образуется облачко бурого

■ NO образуется также при грозовом разряде в атмосфере. Статистика утверждает, что в атмосфере нашей планеты ежегодно вспыхивают три с лишним миллиарда молний. Мощность отдельных разрядов достигает 200 млн киловатт, а воздух разогревается при этом (локально) до 20 000 К, хотя разряд молнии длится десятитысячную долю секунды. При такой чудовищной температуре молекулы азота и кислорода разрываются на атомы, которые активно и легко соединяются друг с другом, образуя молекулы оксида азота (II). Молекулы NO быстро окисляются на воздухе до более стабильных молекул оксида азота (IV). Этот атмосферный процесс во многом помогает решать проблему связывания свободного азота (рис. 36).

В промышленности оксид азота (II) получают каталитическим окислением аммиака (вы уже знакомы с этой реакцией):

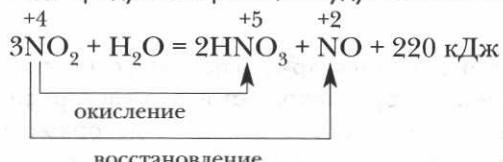
кат.



а также пропуская воздух (содержащий по объему 78 % азота) через электрическую дугу.

цвета (белый экран), которое быстро исчезает при одновременном поднятии уровня воды в цилиндре. Почему это происходит? Что образуется в процессе взаимодействия диоксида с водой? Вынем трубку газометра и закроем под водой цилиндр стеклом, вынем его из воды и перевернем. Отольем часть жидкости в стаканчик и добавим туда лакмус. Окраска его меняется на красную — образовалась кислота.

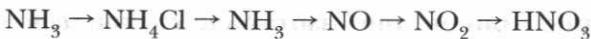
■ Диоксид азота является смешанным ангидридом азотистой и азотной кислот. Но азотистая кислота очень непрочная и при нагревании разлагается, а потому в теплой воде продуктами реакции будут азотная кислота и оксид азота (II):



Основные понятия. Оксид азота (II) • Оксид азота (IV)

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие оксиды характерны для азота и какие степени окисления он в них проявляет?
- ▲ 2. Охарактеризуйте свойства оксидов азота (II) и (IV). Чем они объясняются?
- ▲ 3. Определите массовые доли азота в оксидах азота (II) и (IV).
- 4. Запишите уравнение и составьте схему электронного баланса реакции диоксида азота с водой.
- 5. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких процессов она образовалась? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- 6. Напишите уравнения реакций следующих превращений и укажите условия их протекания:



- 7. Чем объяснить, что внесенная в атмосферу диоксида азота тлеющая лучинка вспыхивает, как в чистом кислороде, и что диоксид серы может окисляться этим веществом? Дайте аргументированное объяснение этих явлений.
- 8. Выберите правильный ответ. Оксид азота (IV) может взаимодействовать:
 - 1) с хлоридом натрия; 3) соляной кислотой;
 - 2) кислородом; 4) гидроксидом кальция.

§ 25. Азотная кислота и ее соли

? Охарактеризуйте азотную кислоту как электролит. Напишите уравнения реакций азотной кислоты, доказывающие ее принадлежность к классу кислот.

Состав и строение. Молекула азотной кислоты HNO_3 состоит из атомов трех элементов, соединенных между собой ковалентными связями. Это молекулярное вещество, содержащее предельно окисленный атом азота в высшей степени окисления +5. Однако валентность азота в HNO_3 равна четырем.

Проблема. Как объяснить, что валентность азота и его степень окисления в молекуле HNO_3 не совпадают?

■ Это объясняется тем, что у атома азота имеется три неспаренных *p*-электрона на внешнем слое, за счет которых он может образовать с атомами кислорода три общие электронные пары. Но есть еще одна связь, образованная по донорно-акцепторному механизму благодаря неподеленной электронной паре азота. Поэтому число ковалентных связей равно четырем. Следовательно, валентность азота в кислоте также равна четырем.

Степень же окисления азота равна +5, поскольку все пять электронов внешнего электронного слоя атома азота оттянуты от него к более электроотрицательным атомам кислорода.

Физические свойства. Чистая азотная кислота – бесцветная жидкость, дымящаяся на воздухе, с едким запахом. Концентрированная азотная кислота обычно окрашена в желтый цвет. Этот цвет ей придает оксид азота (IV), который образуется вследствие частичного разложения азотной кислоты. Плотность HNO_3 равна 1,52 г/см³, температура кипения 86 °С, а при температуре -41,6 °С она затвердевает в виде прозрачной кристаллической массы. Азотная кислота очень гигроскопична. Она растворяется в воде в любых соотношениях и в водном растворе является сильным электролитом.

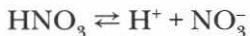
В лаборатории обычно используется концентрированная 65%-ная азотная кислота плотностью 1,4 г/см³. В отличие от 100%-ной кислоты она не «дымит» на воздухе и способна сохраняться довольно долго.

Обращаться с концентрированной азотной кислотой надо очень осторожно, избегая попадания ее паров в дыхательные пути, а ее капель на кожу и одежду. Работают с концентрированной азотной кислотой и переливают ее обязательно под тягой.

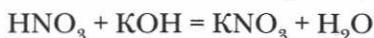
Химические свойства. Разбавленная азотная кислота проявляет свойства, общие для всех кислот. Она изменяет окраску индикаторов, реагирует с основными оксидами и основаниями, как и другие кислоты.

Задание. Со свойствами кислот как электролитов вы уже хорошо знакомы. Напишите уравнения соответствующих реакций для разбавленной азотной кислоты.

1. Азотная кислота — сильный электролит. В водном растворе она диссоциирует (в 1 М растворе примерно на 82 %):



Реакции с индикаторами, основными оксидами и основаниями обусловлены свойствами азотной кислоты как электролита, а именно ее ионом H^+ . Важнейшей из них является *реакция нейтрализации*:



Азотная кислота проявляет и *специфические* свойства. Она — сильный окислитель, что обусловлено прежде всего наличием атома азота в степени окисления +5.

2. Термическое разложение азотной кислоты. Азотная кислота — очень непрочное соединение. При комнатной температуре она разлагается на оксид азота (IV), воду и кислород:



Поэтому азотную кислоту следует хранить в темных бутылях в прохладном темном месте.

При работе с азотной кислотой, особенно концентрированной, надо строго соблюдать правила техники безопасности. Они приведены на с. 91. Прочитайте их вновь.



Демонстрационный опыт. Разложение азотной кислоты. (Проводится под тягой!) Нагреем небольшое количество концентрированной азотной кислоты в химическом стакане и внесем в него тлеющую лучинку. Лучинка ярко вспыхивает, что доказывает наличие кислорода, выделяющегося при разложении кислоты (см. рис. 37).

3. Взаимодействие с металлами является наиболее *специфичным* проявлением окислительных свойств азотной кислоты. Она реагирует не только с активными металлами, стоящими в ряду активности левее водорода, но и с малоактивными, стоящими справа от водорода, причем это относится как к концентрированной, так и к разбавленной азотной кислоте (сравните с серной кислотой). В ходе этой реакции водород кислоты не замещается атомами металла, а образуются газообразные соединения азота.

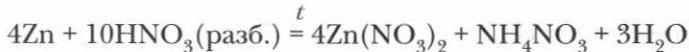


Демонстрационный опыт. Взаимодействие азотной кислоты с металлами. (Проводится под тягой!)

1. Возьмем две пробирки и в одну из них опустим кусочек цинка, в другую — меди. В каждую пробирку нальем раствор азотной кислоты (1:5). Немного подогреем пробирки. В обоих случаях наблюдаем реакцию. В пробирке с медью наблюдается выделение бесцветного газа NO , который окисляется в бурый NO_2 . Поднесем

к пробирке с цинком зажженную лучинку — характерного хлопка водорода не слышится. Следовательно, водород не выделяется.

■ Суть наблюдаемых реакций выражается следующими уравнениями:



2. Возьмем пробирку с медью, добавим немного концентрированной азотной кислоты и слегка подогреем. Начинает активно выделяться бурый газ NO_2 :



(Уравнения не нужно запоминать. Необходимо пока лишь понять сущность процесса.)

На основе проделанных опытов можно сделать следующие **выводы**.

1. Раствор азотной кислоты реагирует не только с металлами, стоящими в электрохимическом ряду активности металлов до водорода, но и с металлами, стоящими после водорода (сравните с растворами соляной и серной кислот).

2. В реакции с разбавленной азотной кислотой окислителем металлов является не ион водорода H^+ (как в случае с растворами соляной и серной кислот), а ион NO_3^- , окислительные свойства которого сильнее, чем у катиона H^+ .

3. Концентрированная азотная кислота также реагирует с металлами, стоящими в ряду активности правее водорода. Окислителем металлов в данном случае являются молекулы HNO_3 за счет предельно окисленного атома азота (сравните с концентрированной серной кислотой).

4. В окислительно-восстановительных реакциях с металлами азотная кислота выступает как сильный окислитель за счет атомов N^{+5} . Поэтому продуктами реакции являются различные соединения азота с более низкой степенью окисления азота, чем N^{+5} .

■ Азотная кислота не реагирует с золотом и платиной. Однако смесь концентрированной азотной и концентрированной соляной кислот в соотношении 1:3, называемая «царской водкой», действует на эти металлы, растворяя их. Это свойство данной смеси хорошо было известно алхимикам.

Для более конкретного определения продукта реакции каждого из металлов с HNO_3 следует обратиться к таблице 19.

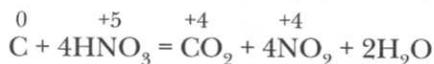
Взаимодействие металлов с HNO_3 — сложный процесс, включающий не только окислительно-восстановительную реакцию, но и реакцию солеобразования. Поэтому для составления уравнений реакций HNO_3 с металлами и правильной расстановки в них коэффициентов целесообразно обратиться к алгоритму и к схеме электронного баланса (см. ниже).

Таблица 19. Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Азотная кислота	Ряд активности металлов		
	Mg, Zn...	Sn, Pb, (H), Cu, Ag	Au, Pt
а) концентрированная	Преобладающий продукт N ₂ O	Преобладающий продукт NO ₂	Не взаимодействуют
	Al, Fe, Co, Ni, Cr Без нагревания не взаимодействуют		
б) разбавленная	Преобладающий продукт NH ₃ (NH ₄ NO ₃)	Преобладающий продукт NO	Не взаимодействуют

Концентрированной азотной кислотой легко окисляются многие неметаллы, сложные органические вещества.

4. Окисление неметаллов (S, P, C и др.) азотной кислотой. Сера, например, окисляется азотной кислотой до серной кислоты при кипячении, уголь — до углекислого газа, фосфор — до ортофосфорной кислоты.



Схемы электронного баланса к приведенным уравнениям реакций составьте самостоятельно, опираясь на алгоритм (с. 126).

5. Окисление азотной кислотой органических веществ. Азотная кислота, особенно концентрированная, окисляет органические вещества. Если погрузить в концентрированную нагретую азотную кислоту тлеющую лучинку, она ярко вспыхивает (наличие свободного кислорода) (см. рис. 37). Скипидар, по каплям добавляемый в концентрированную азотную кислоту при обычных условиях, воспламеняется (рис. 38). Животные и растительные ткани быстро разрушаются при действии на них азотной кислоты. Даже небольшое количество разбавленной азотной кислоты оставляет на коже желтые пятна (вследствие взаимо-

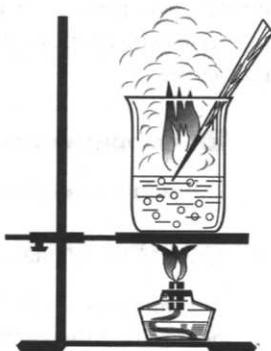


Рис. 37. Горение лучинки в азотной кислоте

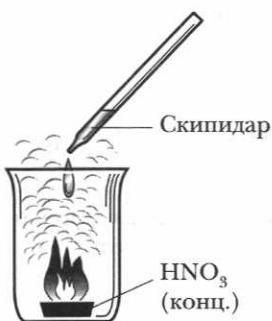


Рис. 38. Воспламенение скпицдара в азотной кислоте

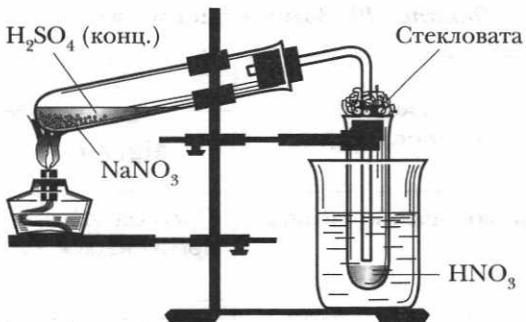
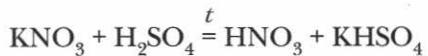


Рис. 39. Получение азотной кислоты из нитратов

действия с белками). При попадании на кожу концентрированной кислоты образуются болезненные язвы. Вдыхание паров вызывает ожог дыхательных путей и отравление (см. с. 122).

При попадании азотной кислоты на кожу следует быстро смыть ее большим количеством воды, нейтрализовать слабым раствором питьевой соды, которую затем надо смыть водой.

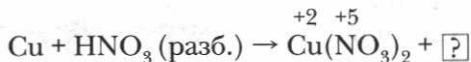
Получение азотной кислоты. В лаборатории азотную кислоту получают взаимодействием калийной или натриевой селитры с концентрированной серной кислотой при нагревании (рис. 39):



В промышленности азотную кислоту получают каталитическим окислением аммиака, синтезированного из азотоводородной смеси, получаемой комбинированной конверсией (превращением) природного газа, на одной из стадий которой используется воздух, а следовательно, в конечном счете из воздуха. Перевозят концентрированную азотную кислоту в алюминиевых цистернах.

■ Алгоритм составления уравнений реакций металлов с азотной кислотой.

Пример взаимодействия:

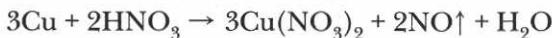
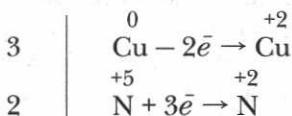


1. Опираясь на таблицу взаимодействия металлов с азотной кислотой (с. 125), определите преимущественный продукт восстановления HNO_3 и обозначьте степень окисления отдельных элементов в составе реагентов.

2. Определите и обозначьте степени окисления атомов отдельных элементов в составе реагентов и продуктов реакции, указав окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.



3. Составьте схему электронного баланса и определите коэффициенты для окислителя и восстановителя. Выявите соотношение молекул кислоты и атомов металла, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.



4. Определите число молекул кислоты, нужное для солеобразования, учитывая, что все вступившие в реакцию атомы металла (в виде ионов) войдут в состав соли — нитрата этого металла.



5. Завершите расстановку коэффициентов, проверив правильность уравнения реакции.



Соли азотной кислоты

Как называются соли азотной кислоты? Обратитесь к таблице растворимости и сделайте заключение об их отношении к воде.

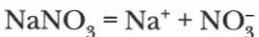
К каким электролитам относятся соли азотной кислоты?

Соли азотной кислоты — **нитраты**. Нитраты щелочных металлов, кальция и аммония имеют еще название **селиитры** (например, аммиачная селитра — NH_4NO_3 , калийная селитра — KNO_3 и др.). Нитраты получаются при взаимодействии азотной кислоты с металлами, оксидами металлов, основаниями, аммиаком, а также с некоторыми солями.

Задание. Приведите конкретные примеры получения нитратов и запишите уравнения возможных реакций.

Физические и химические свойства нитратов. Нитраты — твердые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (см. таблицу растворимости).

1. Нитраты как вещества с ионной кристаллической решеткой — сильные электролиты, полностью диссоциированные в воде, например:



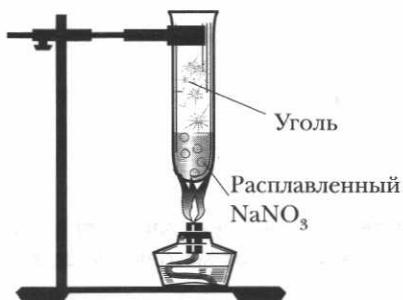
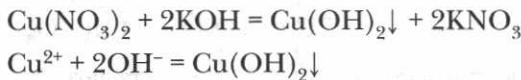


Рис. 40. Сгорание раскаленного угля в расплавленном нитрате натрия

В водных растворах они проявляют *общие свойства солей*:

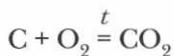
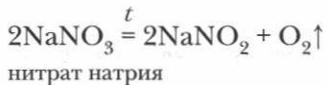


Задание. Запишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций отражающих свойства нитратов как электролитов.

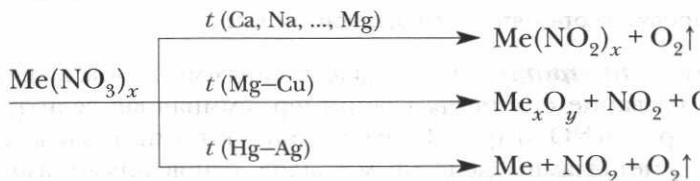
2. Нитраты, подобно азотной кислоте, будучи ее производными, проявляют ряд *специфических свойств как окислители*. При нагревании твердые нитраты разлагаются с выделением кислорода.



Демонстрационный опыт. Сгорание угля в расплавленной селитре. Закрепим в штативе пробирку, на $\frac{1}{5}$ заполненную кристаллической натриевой селитрой. Нагреем пробирку до расплавления селитры. В расплавленную селитрубросим последовательно мелкие кусочки угля. Они сгорают со вспышкой (рис. 40):

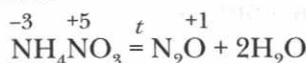


В зависимости от характера металлов, входящих в состав нитратов, реакции их разложения протекают по-разному. Распределим соли в соответствии с положением в ряду активности входящих в их состав металлов и обозначим продукты реакции.



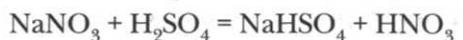
Задание. Приведите примеры уравнений реакций для каждой отдельной группы нитратов, находящихся: а) левее магния; б) между магнием и медью; в) правее меди.

Своеобразно протекает процесс термического разложения нитрата аммония:



■ Качественные реакции на азотную кислоту и ее соли.

Качественная реакция на нитрат-ион NO_3^- (т. е. на растворы азотной кислоты и ее солей). В пробирку с исследуемым веществом добавляют медные стружки, приливают концентрированную серную кислоту и нагревают. Выделение бурого газа оксида азота (IV) NO_2 свидетельствует о наличии нитрат-иона.



Качественная реакция на твердые нитраты. Щепотку соли бросают в огонь горелки. Если эта соль — нитрат, то происходит яркая вспышка вследствие ее разложения и выделения кислорода.

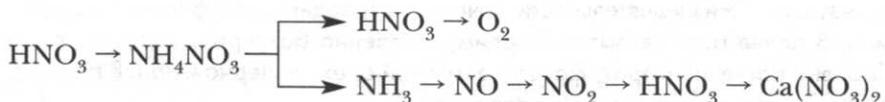
Применение азотной кислоты и ее солей. Азотная кислота является одним из крупнотоннажных и важных продуктов химической промышленности. Она широко применяется для производства удобрений, бездымного пороха, взрывчатых веществ (нитроглицерина, динамита и др.), лекарств, красителей, пластмасс. Нитраты также находят широкое применение. Селитра в большом количестве используется для получения некоторых оксидов металлов. Аммонийная селитра — хорошее удобрение. Кроме этого, из нее изготавливают взрывчатые смеси — аммионалы, применяемые при взрывных работах.

На легкости выделения нитратами кислорода основано их применение в пиротехнике (в том числе в фейерверках).

Основные понятия. Строение молекулы азотной кислоты • Свойства HNO_3 • Особенности взаимодействия HNO_3 с металлами • Правила обращения с азотной кислотой • Нитраты • Селитра • Свойства нитратов • Применение азотной кислоты и нитратов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Охарактеризуйте физические свойства азотной кислоты и правила безопасного обращения с ней.
- ▲ 2. Охарактеризуйте свойства нитратов как представителей класса солей. Раскройте их с позиции теории электролитов.
- 3. Какие отличительные признаки присущи нитратам как производным азотной кислоты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- 4. С какими из перечисленных веществ будет реагировать разбавленная азотная кислота: карбонат кальция, оксид магния, золото, оксид серы (IV), медь, гидроксид натрия? Запишите уравнения возможных реакций.
- 5. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



- 6. В трех склянках без этикеток находятся белые кристаллические вещества: нитрат натрия, нитрат аммония и сульфат аммония. Как распознать каждое из веществ? Составьте план распознавания и запишите уравнения реакций.
- 7. Черный порох представляет собой смесь нитрата калия, угля и серы. Какие реакции протекают при горении пороха, если продуктами этого процесса являются сульфид калия, углекислый газ и молекулярный азот? Составьте уравнения реакций горения. Какой объем газов выделится при сгорании 169 г черного пороха?
- 8. Как происходит реакция между концентрированной азотной кислотой и серебром? Запишите уравнение реакции и раскройте ее суть.
- * 9. Придумайте кроссворд, ребус или загадки по теме.

Круговорот азота в природе

(Дополнительный материал к § 22–25)

? В чем суть и значение круговорота биогенных элементов в биосфере?
Какие основные процессы включены в круговорот кислорода в природе?
Составьте краткую схему круговорота серы в природе.

Круговорот биогенных элементов в биосфере представляет собой переход из минерального состояния (формы) в живую материю и наоборот — через множество химических и биохимических процессов и превращений.

Азот — один из важнейших биогенных элементов, играющих огромную роль в биосфере. Живые организмы нуждаются в различных химических соединениях азота для образования своих белков и генетически важных нуклеиновых кислот типа ДНК. Большинство зеленых растений усваивают азот в форме нитрат-ионов NO_3^- и ионов аммония NH_4^+ . Животные удовлетворяют свои потребности в азоте, поедая растения или других растительноядных животных.

Круговорот азота, как и круговороты кислорода и серы, охватывает все три сферы обитания живых организмов: атмосферу, литосферу (главным образом почву) и гидросферу. Но существенным отличием является то, что круговорот азота представляет цикл и не оказывает прямого влияния на химический состав атмосферы.

Азот в атмосфере находится в молекулярной форме N_2 . Важнейшим процессом вовлечения атмосферного азота в круговорот служит преобразование его в усваиваемые растениями соединения. Этот процесс называется фиксацией азота. Фиксация атмосферного азота, или его превращение в растворимые азотсодержащие соединения, осуществляется в результате жизнедеятельности почвенных и водных азотфикссирующих живых организмов. В почве азот связывают преимущественно бактерии, живущие в клубнях корней бобовых растений (горох, фасоль, земляной орех, люцерна и др.). В гидросфере фиксаторами азота являются зеленые водоросли.

Существует также и небиологический путь связывания атмосферного азота. Небиологическим путем превращение молекулярного азота в его соединения происходит при грозовых разрядах молний, при работе реактивных двигателей в атмосфере. В обоих случаях молекулярный азот превращается в оксиды. Эти газы взаимодействуют с водяным паром и превращаются в азотную кислоту и другие соединения, содержащие нитрат-ионы. При попадании их в почву образуются нитраты и аммонийные соединения.

? Напишите цепь превращений азота в виде уравнений реакций.

Неорганические азотсодержащие соединения поглощаются растениями, преобразуются в них в белки, ДНК и другие необходимые для живых организмов органические соединения. Растения поедаются животными. Растения и животные умирают. Особые бактерии — редуценты — превращают азотсодержащие органические соединения (экскременты животных, мертвые организмы) в неорганические соединения — аммиак, нитраты, соли аммония и др. Другая группа бактерий преобразует эти соединения (часть которых составляет минеральное питание растений) в газообразный азот N_2 , замыкая круговорот.

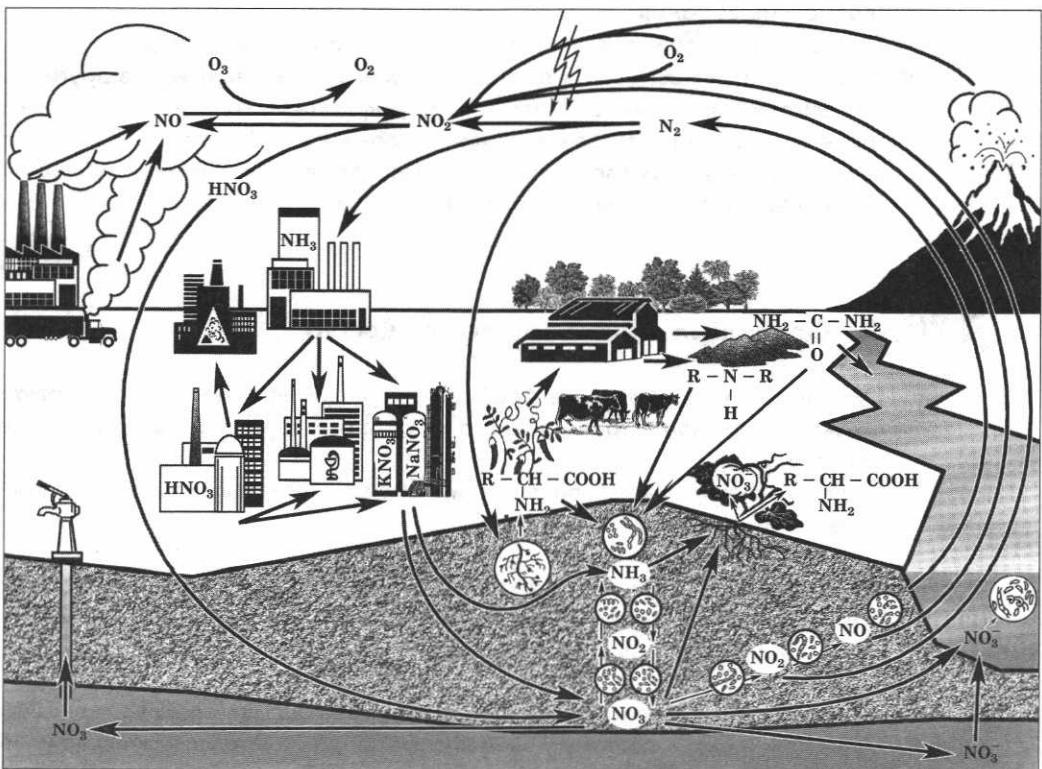


Рис. 41. Круговорот азота в природе

Антропогенные факторы, нарушающие круговорот азота:

- добыча полезных ископаемых, содержащих нитраты и аммонийные соединения, производство из них минеральных удобрений;
- сжигание топлива, при котором в атмосферу выбрасываются большие количества оксидов азота; взаимодействия с водяным паром, они становятся компонентами кислотных дождей;
- поступление в почву и водоемы отходов животноводства и деятельность некоторых бактерий, ведущая к выделению в атмосферу оксида азота (I) N_2O , «парникового газа»;
- вынос из почвы большого количества азота с урожаями сельскохозяйственных культур;
- выбрасывание в водоемы загрязненных производственных стоков с животноводческих ферм, а также смываемых с полей азотных удобрений, коммунально-бытовых стоков, загрязняющих водоемы и повышающих в них концентрацию нитрат-ионов и ионов аммония, способствующих быстрому росту синезеленых водорослей и других растений, активно расходующих кислород и приводящих к массовым заморам рыб;
- экологически неграмотное поведение людей.

Все перечисленные природные факторы, а также процессы, связанные с деятельностью человека, включенные в цикл превращений азота из минеральных в органические соединения и обратно, составляют круговорот азота (рис. 41).

Творческие задания

- * 1. Предложите свой вариант схемы круговорота азота в природе.
- * 2. Почему азот называют в одних случаях элементом войны, а в других — элементом жизни и мира? Подготовьте графический конспект на эту тему. Для этого можно использовать книги: Орлова А.Н., Литвак Ш.И. От азота до урожая. — М.: Просвещение, 1976; Популярная библиотека химических элементов: Кн. для чтения по неорганической химии. Ч. 1. — М., 1975.

§ 26. Фосфор как элемент и простое вещество

?

Охарактеризуйте положение фосфора в периодической системе. Составьте схему электронного строения атома фосфора и дайте его характеристику как элемента.

Запишите формулы и охарактеризуйте высшие кислородные и водородные соединения фосфора.

Фосфор как элемент. Фосфор — неметалл VA-группы. Как элемент он вам уже хорошо знаком. По числу валентных электронов и по электронной конфигурации ($3s^23p^3$) атом фосфора является аналогом азота.

■ По сравнению с атомом азота атом фосфора имеет больший радиус, меньшую энергию ионизации и ОЭО, поэтому у элемента фосфора неметаллические свойства проявляются несколько слабее, чем у элемента азота. Это подтверждается также и свойствами, и характером его соединений. Валентные возможности у фосфора

также больше, чем у азота, благодаря наличию d -орбиталей. Поэтому в соединениях фосфор может проявлять валентность, равную III и V, и степени окисления -3 , $+3$ и $+5$.

Фосфор как простое вещество. В отличие от азота фосфор в свободном состоянии образует **аллотропные модификации**. Важнейшие из них: белый, красный и черный фосфор.

Вспомните, что называют аллотропией и аллотропными модификациями? С какими видами аллотропии вы уже встречались?

Белый фосфор при обычных условиях находится в твердом состоянии. Его молекулы объединены в молекулярную кристаллическую решетку со слабыми межмолекулярными связями (рис. 42).

Состав и строение аллотропной модификации определяют ее свойства. Свойства белого, черного и красного фосфора представлены в таблице 20.

Белый фосфор ядовит!

При определенных условиях он может переходить в другие модификации – красный и черный фосфор, имеющие атомную кристаллическую решетку более прочную, чем у белого фосфора (рис. 43).

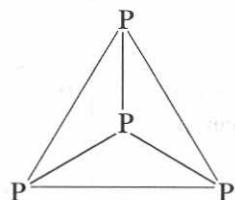


Рис. 42. Тетраэдрическое строение молекулы белого фосфора (P_4)

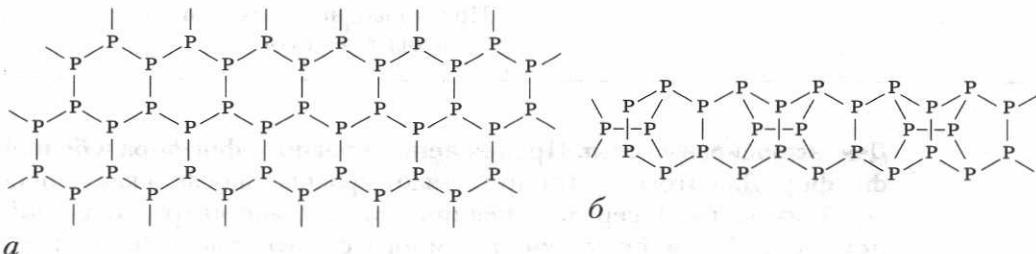


Рис. 43. Схемы кристаллических решеток черного (а) и красного (б) фосфора

Красный фосфор получают нагреванием белого фосфора до $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ под давлением и без доступа воздуха.

Черный фосфор тоже получают из белого фосфора при нагревании до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и очень высоком давлении (1000–1200 МПа или 10–12 тыс. атм).

Аллотропные модификации фосфора взаимосвязаны и способны переходить друг в друга:

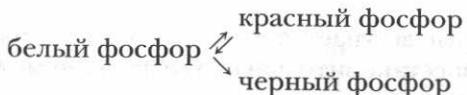


Таблица 20. Строение и свойства аллотропных форм фосфора

Аллотропные формы	Обозначение состава	Тип кристаллической решетки	Характеристика важнейших свойств
Белый фосфор	P_4	Молекулярная решетка	Кристаллическое вещество белого цвета с желтоватым оттенком, чесночным запахом; $t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 280^\circ\text{C}$, $t_{\text{воспл}} = 40^\circ\text{C}$ (в измельченном виде). Хорошо растворим в сероуглероде. Светится в темноте. Ядовит!
Красный фосфор	P_∞	Атомная решетка	Красно-бурый порошок, без запаха, в воде и сероуглероде нерастворим; $t_{\text{воспл}} = 260^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}$ не имеет, так как до плавления переходит в пары белого фосфора. Не светится. Не ядовит, нелетуч
Черный фосфор	P_∞	Атомная решетка	Вещество, похожее на графит. Черное, жирное на ощупь, тяжелее белого и красного фосфора; $t_{\text{воспл}} > 490^\circ\text{C}$. Нерастворим в воде и сероуглероде. Полупроводник. Не светится. Не ядовит, нелетуч

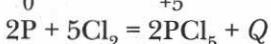
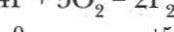
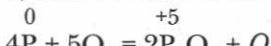


Демонстрационный опыт. Превращение красного фосфора в белый фосфор. Для этого опыта применяют красный фосфор как наиболее безопасный. В середину неширокой стеклянной трубки длиной примерно 15 см протолкнем немного сухого красного фосфора (объемом не более горошины). Закроем отверстия плотными ватными тампонами. Трубку, зажатую с одного конца металлическим пробиркодержателем, прогреем и нагреем фосфор. Появившееся зеленоватое пламя быстро исчезает, на концах трубки появляется желтоватый налет – это белый фосфор. Наблюдать свечение колец белого фосфора можно в затемненном помещении. Снимем пробки и двигаем трубку по горизонтали, наблюдая вспышки самовозгорающегося белого фосфора. Мы наблюдаем процессы перехода красного фосфора в белый и самовозгорание белого фосфора.

Химические свойства. Реакции, в которые вступает фосфор, двух типов: аллотропные превращения и окислительно-восстановительные, где фосфор может быть как восстановителем, так и окислителем.

1. Фосфор — восстановитель.

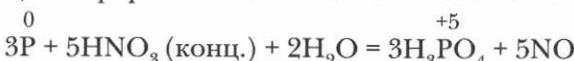
а) Как восстановитель фосфор реагирует с кислородом, с галогенами:



Обычно опыты проводят с красным фосфором. Он энергично сгорает в атмосфере этих окислителей. Реакции экзотермические.

Белый фосфор уже при обычных условиях медленно окисляется кислородом воздуха, причем этот процесс сопровождается свечением, хорошо наблюдаемым в темноте (отсюда название фосфора — «светоносный»).

б) Фосфор может окисляться и сложными веществами-окислителями:



■ Химическую реакцию фосфора с бертолетовой солью $KClO_3$ можно наблюдать, зажигая спичку:



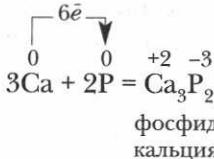
(Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.)

Бертолетова соль в смеси с горючим компонентом (например, с серой) содержится в головке спички, а красный фосфор наносится на боковую стенку спичечной коробки (рис. 44). Таким образом, с помощью красного фосфора была разрешена проблема «быстрого и безопасного огня» — спичек, удобных и безопасных в обращении.



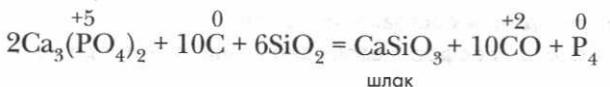
Рис. 44. Спички

2. Фосфор — окислитель. В реакциях с активными металлами фосфор приобретает степень окисления -3. Продуктами реакции являются фосфиды:



Фосфиды — непрочные соединения, легко разлагаются водой с образованием ядовитого фосфина PH_3 с чесночным запахом.

■ **Получение и применение фосфора.** В технике фосфор получают прокаливанием фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ с углем (коксом) и речным песком SiO_2 в электропечах при $1500^{\circ}C$.



шлак

В этом процессе восстановителем фосфора из фосфата служит уголь (кокс), а шлакообразователем — речной песок (SiO_2). Он также снижает температуру восстановления фосфата и смещает равновесие в сторону образования фосфора. При конденсации выделяющихся паров образуется белый фосфор, который затем путем длительного нагревания при 280–340 °С переводится в красный. Фосфор используют для производства фосфорной кислоты. Большое его количество идет на производство спичек. В военном деле белый фосфор используют для изготовления зажигательных снарядов, дымовых шашек, снарядов и бомб, поскольку при горении фосфора образуется густой белый дым (P_2O_5).

Основные понятия. Аллотропные модификации и превращения фосфора • Фосфор — восстановитель и окислитель

Вопросы и задания

- ▲ 1. Напишите уравнения реакций фосфора с бромом и серой и раскройте их сущность.
- 2. Чем объяснить, что элемент фосфор способен к образованию аллотропных модификаций? Опишите структуру красного и черного фосфора.
- 3. Почему атомы азота при обычных условиях объединяются в двухатомные молекулы, а атомы фосфора — в четырехатомные молекулы белого фосфора или в атомные кристаллы черного и красного фосфора? Дайте объяснения.
- 4. Сколько фосфора можно получить из 75 кг фосфата кальция и сколько чистого углерода потребуется при этом?
- * 5. На основании знаний свойств белого фосфора прокомментируйте описание свойств белого фосфора в романе А. Конан Дойля «Собака Баскервилей». Где здесь правда, а где вымысел?
- * 6. Используя научно-популярную литературу, подготовьте иллюстрированные рисунками и схемами сообщения: «История фосфора», «Применение фосфора», «Фосфор в природе» и другие по собственному выбору.

§ 27. Соединения фосфора

?

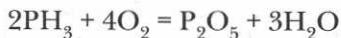
Укажите формы и характер высших кислородных и водородных соединений фосфора как элемента VA-группы.

Приведите примеры реакций, указывающих на принадлежность оксида фосфора (V) к кислотным оксидам, и составьте их уравнения.

Почему, в отличие от азота, фосфор в свободном виде в природе не встречается?

Вы уже знаете, что наиболее свойственные для фосфора соединения — те, где он проявляет степени окисления -3 и $+5$.

Соединение фосфора с водородом. Соединение фосфора с водородом представляет собой газообразный фосфористый водород PH_3 , или **фосфин**. Фосфин — бесцветный ядовитый газ с чесночным запахом. Он самовоспламеняется на воздухе:



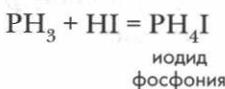
■ В воде PH_3 растворим гораздо хуже аммиака, а его водные растворы, в отличие от NH_3 , не проявляют щелочных свойств. Почему?

Фосфин получают действием воды на фосфид кальция:



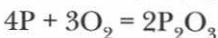
Наряду с фосфином часто образуется и другое водородное соединение фосфора P_2H_4 , еще легче фосфина воспламеняющееся на воздухе. Это свойство водородных соединений фосфора обуславливает появление блуждающих огней на кладбищах и гниющих болотах, вызывающих страхи и суеверия, т. е. там, где происходит интенсивное, без доступа воздуха, гниение органической материи, богатой фосфором.

С сильными кислотами фосфин, как и аммиак, образует соли, в составе которых находится ион фосфония PH_4^+ , сходный с ионом аммония NH_4^+ :



Кислородсодержащие соединения фосфора. Фосфор, как и азот, образует несколько оксидов. К наиболее важным относятся **оксид фосфора (III)** P_2O_3 и **оксид фосфора (V)** P_2O_5 . Оксиды и гидроксиды фосфора более устойчивы, чем оксиды и соответствующие им кислоты азота.

■ **Оксид фосфора (III), или фосфористый ангидрид**, образуется при медленном окислении фосфора в условиях недостатка кислорода:



Это белое кристаллическое вещество, очень ядовитое. На воздухе при нагревании превращается в оксид фосфора (V) P_2O_5 ; растворяется в воде с образованием фосфористой кислоты средней силы:



Средние соли фосфористой кислоты H_3PO_3 называются **фосфитами**, например K_3PO_3 — фосфит калия.

Наиболее практически важными и характерными являются кислородсодержащие соединения со степенью окисления фосфора $+5$.

Оксид фосфора (V), или фосфорный ангидрид, вы уже хорошо знаете. Вспомните опыт сжигания фосфора в кислороде. При горении фосфора банка



Рис. 45. Строение молекул оксида фосфора(В) P_4O_{10}

Наиболее характерным свойством P_2O_5 является его необычайная гигроскопичность, т. е. способность энергично поглощать пары воды из воздуха. При этом он сам расплывается в аморфную массу *метафосфорной кислоты* HPO_3 :

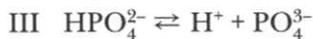


Это свойство оксида фосфора(В) широко используется в лаборатории для осушки газов и жидкостей, а в отдельных случаях и для отщепления от соединений химически связанный воды.

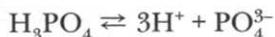
При кипячении фосфорного ангидрида с водой образуется *ортрафосфорная кислота*. Ее часто называют просто *фосфорной кислотой*:



Фосфорная кислота H_3PO_4 – белое кристаллическое вещество, расплывающееся на воздухе, $t_{пл} = 42,35^{\circ}\text{C}$. Она не ядовита в отличие от некоторых соединений фосфора и хорошо растворима в воде. В водных растворах фосфорная кислота диссоциирует. Это электролит средней силы. Электролитическая диссоциация фосфорной кислоты протекает ступенчато:



Суммарное уравнение:



Проблема. Наиболее полно диссоциация идет по первой ступени, каждый последующий ион H^+ отщепляется труднее. Почему?

Окислительные свойства, в отличие от HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 , фосфорная кислота не проявляет. Она также устойчива к нагреванию.

Фосфорная кислота как трехосновная способна образовывать три вида солей:

KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия (первичный фосфат) } кислые

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия (вторичный фосфат) }

K_3PO_4 – фосфат калия (третичный фосфат калия) } средняя

для его сжигания заполняется белым непрозрачным «дымом», образованным кристалликами P_2O_5 , которые затем конденсируются на стенках сосуда в виде белого рыхлого (снегоподобного) твердого вещества.

Оксид фосфора(В) имеет способность к димеризации. Поэтому его состав в большей мере отражает формула P_4O_{10} . Но обычно оксид фосфора(В) изображают формулой P_2O_5 . Его пространственная структура представлена на рисунке 45.

Наиболее характерным свойством P_2O_5 явля-

Средние соли ортофосфорной кислоты называют **ортотофосфатами** или **фосфатами**.

На примере фосфата натрия подтвердите, что он обладает общими свойствами солей. Напишите ионные уравнения реакций.

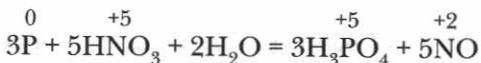
Задание. Запишите уравнения реакций получения всех видов солей фосфорной кислоты при взаимодействии ее с гидроксидом натрия. Отразите их сущность сокращенными ионными уравнениями. (Ориентируйтесь по таблице растворимости!)

Фосфаты почти всех металлов в воде нерастворимы (за исключением фосфатов щелочных металлов). Дигидрофосфаты, напротив, все хорошо растворимы в воде.

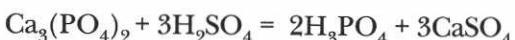
Многие соли фосфорной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве как фосфорные удобрения. В качестве минеральных удобрений используют только растворимые и хорошо усвояемые растениями соли кальция: гидро- и дигидрофосфаты.

Фосфорная кислота и ее соли в растворах проявляют общие свойства соединений их классов.

Получение H_3PO_4 . В лаборатории фосфорную кислоту H_3PO_4 получают, окисляя фосфор 32 %-ной азотной кислотой:



В промышленности фосфорную кислоту получают, действуя на измельченный природный фосфат кальция серной кислотой (экстракционный метод):



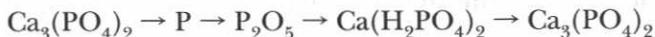
или электротермическим методом (восстановлением фосфатов до фосфора с последующим его сжиганием и растворением в воде оксида фосфора (V)). Этот способ более экономичен и экологичен, позволяет получать более чистый продукт. Полученная таким образом фосфорная кислота идет на производство фосфорных удобрений.

Итак, сравним свойства соединений азота и фосфора. Оксид фосфора (V) и фосфорная кислота обладают большей устойчивостью и более слабыми кислотными свойствами по сравнению с аналогичными соединениями азота +5. Концентрированная H_3PO_4 в отличие от HNO_3 , не обладает окислительными свойствами. Фосфин по сравнению с аммиаком является менее прочным соединением и отличается более слабыми основными свойствами. Эти примеры подтверждают закономерности изменения свойств элементов в главных подгруппах периодической системы.

Основные понятия. Оксид фосфора (V) • Ортофосфорная кислота
• Соли ортофосфорной кислоты

Вопросы и задания

- ▲ 1. Опишите строение и свойства фосфина.
- 2. Дайте характеристику строения и свойств оксида фосфора (V). В чём причина его способности к димеризации?
- 3. Запишите уравнения реакций фосфорной кислоты. Сравните её свойства со свойствами азотной кислоты.
- 4. Составьте формулы возможных солей фосфорной кислоты с аммиаком, кальцием, алюминием. Назовите их.
- 5. Составьте уравнения реакций следующих превращений:



Укажите условия их протекания.

- 6. Почему при действии на раствор гидроксида кальция избытка фосфорной кислоты образующийся вначале осадок исчезает? Объяснение подтвердите уравнениями реакций.
- 7. Можно ли использовать в лаборатории оксид фосфора (V) для осушки следующих газов: углекислый газ, сероводород, кислород, аммиак, сернистый газ? Ответ аргументируйте.
- 8. Какую массу раствора с массовой долей фосфорной кислоты 40 % можно получить из минерала фосфорита массой 100 кг, содержащего 93 % $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?
- 9. Какая масса оксида фосфора (V) образуется при полном сгорании фосфина PH_3 , полученного из фосфида кальция массой 18,2 г?

Круговорот фосфора в природе

(Дополнительный материал к § 26–27)



Вспомните, что называется экосистемой.

Как осуществляется круговорот азота в природе?

В каком виде фосфор встречается в природе и почему?

На долю фосфора приходится 0,08 % массы земной коры. По распространению он занимает тринадцатое место среди других элементов. Природный фосфор, в отличие от подавляющего большинства элементов, не имеет изотопов. В ядерных реакциях синтезировано несколько короткоживущих радиоактивных изотопов фосфора. Наиболее долгоживущий из них ^{33}P имеет период полураспада 25 дней. Радиоактивные изотопы фосфора ^{30}P и другие используются в биологических исследованиях.

Фосфор, как и азот, входит в состав растительных и животных белков. Без фосфора нет жизни. Без него не вырастет и былинка. Растения накапливают фосфор и снабжают

им животных, у которых он также является составной частью их белков. Он входит в состав нервных, мозговых, мышечных и костных тканей. Не случайно академик А.Е. Ферсман назвал фосфор «элементом жизни и мысли». В организме взрослого человека содержится примерно 600–900 г фосфора. Из продуктов питания особенно богат фосфором желток куриных яиц. Он необходим животным и человеку в процессах обмена веществ для накопления энергии.

В природе фосфор содержится в земной коре в виде химических соединений и минералов, главным образом в виде фосфатов $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Такими минералами являются апатиты, фосфориты. Большая часть их расходуется на производство фосфорных удобрений. Таким образом, фосфор — довольно распространенный элемент Земли.

Соединения фосфора, как и соединения азота, постоянно претерпевают превращения, включаясь в круговорот. Круговорот фосфора в природе охватывает лишь литосферу и гидросферу, в отличие от круговорота азота. В основном движение фосфора происходит с суши в воду и далее в донные отложения. В наземных экосистемах фосфор совершает круговорот в качестве важной и необходимой составной части цитоплазмы живых организмов.

Суть круговорота фосфора заключена в том, что фосфор из фосфатных месторождений на суше и мелководных океанических осадков переходит к живым организмам сначала в качестве части минерального питания растений, через них — к животным, а затем обратно в минеральное состояние. Бактерии и другие микроорганизмы играют в круговороте фосфора не столь важную роль, как в круговороте азота. В упрощенном виде круговорот фосфора представлен на рисунке 46.

Фосфор, а точнее его соли, высвобождаемые при медленном разрушении и выветривании горных пород (фосфорных руд), медленно растворяются почвенными растворами (фосфаты плохо растворимы в воде, но лучше растворяются в кислых растворах) и поглощаются корнями растений.

Животные и человек получают необходимый им фосфор, поедая растения, травоядных животных, рыбу и морепродукты. Значительная часть этого фосфора в виде экскрементов животных и продуктов разложения мертвых растений и животных минерализуется и вновь возвращается в почву, водоемы и в конечном счете попадает на дно океана в виде нерастворимых фосфатных осадочных пород. Часть же фосфора возвращается из океана на поверхность суши за счет производственного рыболовства и в виде гуano (помет) — обогащенной фосфором органической массы экскрементов птиц, питающихся рыбой (пеликаны, бакланы и др.). Цикл круговорота фосфора в природе не замкнут, и человек должен постоянно восполнять запасы фосфора в почве.

Вмешательство человека в круговорот фосфора сводится в основном к следующему:

- добыча больших количеств фосфатных руд для производства минеральных удобрений и других продуктов;
- внесение фосфорных удобрений в почву для выращивания сельскохозяйственных растений;
- образование избытка фосфат-ионов в водоемах при попадании в них загрязненных сточных вод с животноводческих ферм и смытых с полей фосфорных удобрений, которые, как и нитрат-ионы или вместе с ними, способствуют взрывному росту синезеленых водорослей и других растений, нарушающих экологию водных экосистем.

Горные разработки



Фосфориты

Удобрения



Органический фосфат

Вымывание фосфата

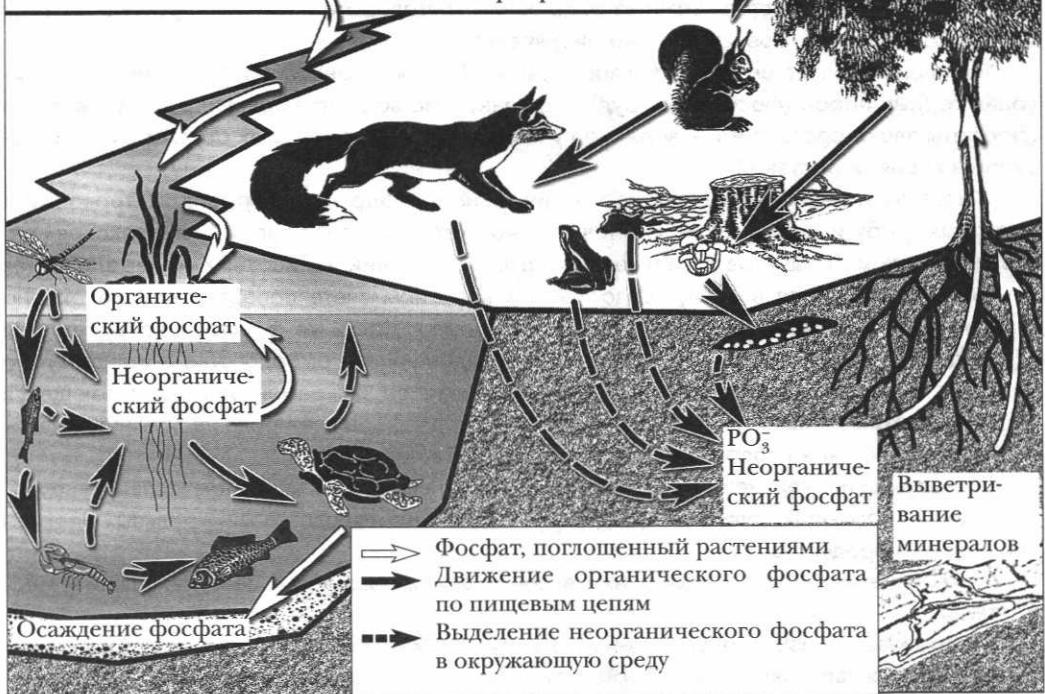


Рис. 46. Круговорот фосфора в природе

Рано или поздно положение в круговороте веществ в природе может стать тревожным, так как фосфор — это наиболее слабое звено в жизненной цепи, обеспечивающей существование человека.

Творческие задания

- * 1. Подготовьте сообщение о превращении фосфора в почве и в водоемах в процессе его круговорота.
- * 2. Какие экологические проблемы, связанные с фосфором, могут возникнуть перед человечеством? Дайте им научное объяснение.

Глава 6

Подгруппа углерода

§ 28. Положение элементов подгруппы углерода в периодической системе, строение их атомов



Что вам известно об элементах IVA-группы?

Охарактеризуйте положение IVA-группы в периодической системе химических элементов.

Что общего в строении атомов элементов IVA-группы?

Обратимся к периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева. В IVA-группу входят: углерод, кремний, германий, олово, свинец. Эти элементы составляют подгруппу углерода (табл. 21). Они являются самыми интересными и своеобразными по химическим свойствам элементами, так как расположены в середине периодической системы химических элементов и находятся на границе между металлами и неметаллами. История науки не знает имен первооткрывателей углерода, олова, свинца, применяемых с доисторических времен.

Таблица 21. Распространение в природе элементов подгруппы углерода

Химический символ	В свободном состоянии	В соединениях
C	Графит, алмаз, карбин, фуллерен – твердые вещества с атомной кристаллической решеткой	Карбонаты, нефть, природный газ, каменный и бурый уголь, торф
Si	Кристаллический кремний (атомная кристаллическая решетка), аморфный кремний	Оксид кремния (IV), силикаты, алюмосиликаты
Ge	Твердый металlopодобный германий (с атомной кристаллической решеткой)	Рассеян в земной коре, рудных месторождений не образует, входит в состав сульфидных минералов, содержащих железо и цинк
Sn	Твердые модификации: а) белое олово, б) серое олово	Кассiterит (оловянный камень SnO_2)
Pb	Мягкий пластичный серебристо-белый металл	Галенит (свинцовый блеск PbS)

Среди элементов подгруппы углерода наибольшее значение имеют углерод — основа всего живого на Земле и кремний — важнейший элемент земной коры.

Каково строение атомов элементов подгруппы углерода?

Положение элементов в периодической системе Д.И. Менделеева дает ключ к описанию строения их атомов.

Как видно из таблицы 21, на внешнем энергетическом уровне у всех атомов элементов подгруппы углерода имеется по четыре электрона. Следовательно, высшая их степень окисления равна +4, общая форма кислородных соединений EO_2 .

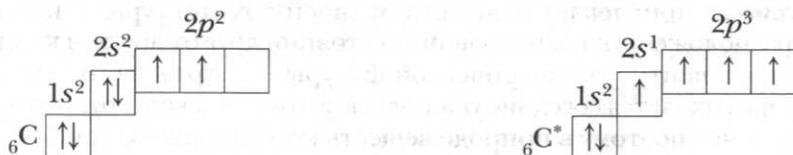
Таблица 22. Электронное строение атомов элементов IVA-группы

Химический символ	Порядковый номер	Размещение электронов по уровням	Электронная формула внешнего энергетического уровня
C	6	1 2 3 4 5 6	$2s^2 2p^2$
Si	14	2 8 4	$3s^2 3p^2$
Ge	32	2 8 18 4	$4s^2 4p^2$
Sn	50	2 8 18 18 4	$5s^2 5p^2$
Pb	82	2 8 18 32 18 4	$6s^2 6p^2$

Отрицательная степень окисления равна -4, общая форма водородных соединений $-\text{EH}_4$.

Задание. Пользуясь таблицей 22, составьте электронные схемы размещения электронов по орбиталям. Сделайте вывод, какую еще степень окисления могут иметь элементы подгруппы углерода.

В основном состоянии атомы элементов подгруппы углерода имеют по два неспаренных электрона на внешнем энергетическом уровне, а так как все атомы этой подгруппы имеют на внешнем уровне свободные орбитали, то при переходе в возбужденное состояние происходит распаривание s-электронов (см. учебник химии для 8 класса).



В подгруппе C — Si — Ge — Sn — Pb признаки неметалличности резко ослабевают, а признаки металличности усиливаются с увеличением заряда ядра атома.

Углерод – неметалл, а свинец – типичный металл. Высшая положительная степень окисления +4 в этом ряду становится менее характерной, а более типичной является степень окисления +2. Для свинца характерна степень окисления +2. Отрицательная же степень окисления –4 для свинца нехарактерна. Известно соединение PbH_4 , которое крайне неустойчиво и разлагается уже при понижении температуры.

Основные понятия. Строение атома углерода • Степени окисления углерода

Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте общую характеристику элементов подгруппы углерода.
- 2. Начертите схемы электронного строения атомов углерода и кремния. Основываясь на строении их атомов, перечислите общие и отличительные свойства этих элементов.
- 3. С учетом характерных степеней окисления составьте формулы устойчивых оксидов и хлоридов углерода и свинца.
- 4. Определите степени окисления элементов в соединениях: SiH_4 ; SiC ; $PbSO_4$; CO ; Na_2CO_3 ; CH_4 ; GeS_2 ; SnS ; $SnCl_4$; PbO_2 и назовите эти соединения.

§ 29. Аллотропные модификации углерода



Что вы знаете об углероде – простом веществе?

Вспомните основные характеристики кристаллических решеток различных типов.

Какова зависимость свойств веществ от кристаллической структуры?

Углерод – единственный из элементов IV группы периодической системы, встречающийся в свободном состоянии. Он существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Важнейшие из них *алмаз*, *графит*, *фуллерены* и *карбины* – это различные формы атомов одного и того же химического элемента. Различаются они, в отличие от кислорода и озона, не числом атомов в молекуле, а структурой кристаллов.

Кристалл *алмаза* привлекает изяществом своей архитектуры: в нем все атомы углерода расположены на одинаковом расстоянии друг от друга, и каждый из них помещается в центре геометрической фигуры – тетраэдра. В четырех вершинах тетраэдра находятся соседние углеродные атомы. Эта конструкция чрезвычайно прочна, и нет поэтуому в природе вещества тверже алмаза (рис. 47).

Почти сто лет потребовалось, чтобы доказать тождество алмаза и углерода. В 1694 г. флорентийские ученые сожгли алмаз, нагревая его в солнечных лучах, сфокусированных линзой. Впоследствии эти опыты были многократно повторены. В 1797 г. врач Смитсон Теннант сжигает алмаз из своего перстня и приходит

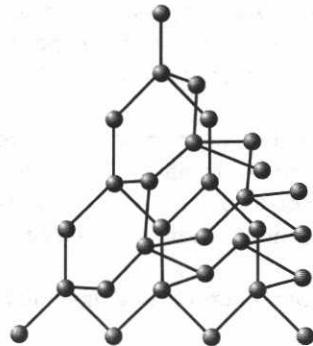


Рис. 47. Кристаллическая решетка алмаза

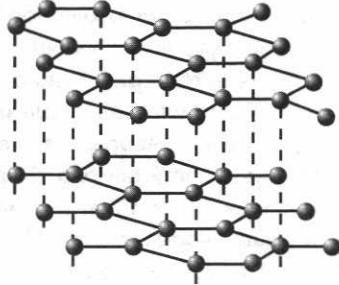


Рис. 48. Кристаллическая решетка графита

к выводу, что одинаковые количества алмаза и угля при сжигании дают одинаковые количества оксида углерода (IV). Несколько позже А. Лавузье и Г. Деви также подтвердили тождество алмаза и углерода.

Кристаллы алмаза бесцветны, хотя встречаются и окрашенные образцы. Они сильно преломляют свет и при огранке красиво блестят (бриллианты), поэтому из алмазов делают ювелирные украшения. Исключительной твердостью объясняется их использование для резки стекла, бурения горных пород и шлифования особо твердых материалов. Алмаз плохо проводит тепло и не проводит электрический ток.

Графит в отличие от алмаза мягок. Он легко расслаивается на отдельные чешуйки. Это связано со строением графита (рис. 48): атомы углерода располагаются в параллельных плоскостях по углам правильного шестиугольника. Расстояние же между плоскостями значительно больше, чем между соседними атомами в шестиугольнике. Поэтому одна плоскость легко отделяется от другой. Даже при слабом трении графита о бумагу на ней остается серый след («графит» означает «пишущий»).

Графит непрозрачен, серого цвета, обладает металлическим блеском, проводит электрический ток. Применяется в производстве грифелей для карандашей, электродов. В смеси с техническими маслами используется в качестве смазочного материала. Графит тугоплавок, химически устойчив. Из смеси графита с глиной изготавливаются оgneупорные тигли для выплавки металлов. В ядерных реакторах графит используется в качестве замедлителя нейтронов.

■ Фуллерены были открыты в 80-х гг. XX в. американскими учеными Р. Смолли и Р. Керл и британским ученым Г. Крото. В 1996 г. ученые были награждены за это Нобелевской премией.

Фуллерены представляют собой шарообразные молекулы C_{60} или молекулы C_{70} , по форме близкие к дынеобразному мячу для регби. Поверхность молекул фуллеренов

состоит из 5- и 6-угольников, образованных атомами углерода, внутри молекулы полые. Название они получили по имени американского инженера Р. Фуллера, который разработал конструкцию куполообразной крышки, составленной из 5- и 6-угольников, наподобие футбольного мяча.

Фуллерены встречаются, как правило, в виде желтых или бурых кристаллов с плотностью 1,65 г/см³. Они мягкие и скользкие на ощупь, подобно графиту. Под большим давлением фуллерены превращаются в аморфную разновидность, твердость которой приближается к твердости алмаза. Фуллерены хорошо растворяются в бензоле. Следы фуллеренов можно обнаружить в местах удара молний.

Карбин — порошок черного цвета. В нем атомы углерода выстроены в одну прямую цепочку. Карбин встречается в двух формах:



Впервые карбин синтезирован в 60-х гг. XX в. советскими химиками. Позднее он был найден в метеоритном кратере Рис в Баварии (Германия). По твердости карбин занимает промежуточное положение между алмазом и графитом. Он обладает полупроводниковыми свойствами.

Карбин пока еще не нашел такого широкого применения, как алмаз и графит, но, несомненно, у него большое будущее.

| Аллотропные модификации углерода взаимопревращаемы.

В настоящее время в производственных масштабах получают искусственные алмазы из графита (при определенных условиях).

Природный углерод как элемент состоит из двух изотопов: $^{12}_6\text{C}$ (98,892 %) и $^{13}_6\text{C}$ (1,108 %). Кроме того, в атмосфере обнаружены незначительные примеси радиоактивного изотопа $^{14}_6\text{C}$. С помощью радиоуглеродного анализа путем определения концентрации изотопа $^{14}_6\text{C}$ ученые смогли установить возраст углеродсодержащих пород, археологических и палеонтологических находок, геологических событий.

Основные понятия. Аллотропные модификации углерода: алмаз, графит

Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем отличается аллотропия кислорода от аллотропии углерода?
- 2. Составьте сравнительную характеристику физических свойств алмаза и графита. Запишите данные в таблицу.
- 3. Как доказать, что алмаз и графит являются аллотропными модификациями одного и того же элемента?
- * 4. Подготовьте сообщение на одну из тем: а) «Многоликий углерод»; б) «Алмаз — царь камней»; в) «Искусственные алмазы»; г) «Применение радиоактивного изотопа углерода в научных исследованиях».

§ 30. Адсорбция. Химические свойства углерода

? Зная общие свойства неметаллов, охарактеризуйте химические свойства углерода.

■ **Адсорбция.** Рассмотрите рисунок 49. Это древесный уголь, полученный при сухой перегонке древесины. Какова его поверхность?

Если раствор чернил взболтать с мелко растертым древесным углем, а затем профильтровать, то в фильтрате будет бесцветная жидкость — вода. Если взять колбу, наполненную окрашенным газом, например оксидом азота (IV), и бросить туда кусочек пористого угля, то также произойдет обесцвечивание. Происходит поглощение газов и растворенных веществ углем. Это явление называется **адсорбцией**.

Чем больше пористость угля, тем больше поверхность угля и тем больше его адсорбционная способность. Чтобы увеличить пористость угля, его нагревают в струе водяного пара, при этом поры угля очищаются от загрязняющих веществ. Так получают **активированный уголь**, который обладает большой поглотительной способностью.

Активированный уголь нашел широкое применение.

В медицине он используется в виде таблеток («карболен») для удаления вредных веществ из пищеварительного тракта. Активированный уголь применяется в производстве спирта и сахара для очистки их от примесей, а также в фильтрующих противогазах для поглощения отравляющих веществ из вдыхаемого воздуха.



Рис. 49. Древесный уголь

Химические свойства углерода

При обычных условиях углерод весьма инертен. Его химическая активность проявляется при высокой температуре.

Углерод проявляет как **окислительные**, так и **восстановительные** свойства в зависимости от электроотрицательности элементов, с которыми он взаимодействует.

Задание. Заполните таблицу, в которой отражены химические свойства углерода. Допишите уравнения реакций.

Восстановительные свойства	Окислительные свойства
1	2
$\begin{array}{c} 4\bar{e} \\ \downarrow \\ 0 \quad 0 \\ C + O_2 = t \end{array}$	$\begin{array}{c} 12\bar{e} \\ \downarrow \\ 0 \quad 0 \\ 3C + 4Al = t \end{array}$

Окончание таблицы

1	2
$\begin{array}{c} 4\bar{e} \\ \downarrow \\ \begin{array}{ccccccc} 0 & +2 & -2 & t \\ \text{C} + 2\text{CuO} = \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} 4\bar{e} \\ \downarrow \\ \begin{array}{ccccc} 0 & 0 & t \\ \text{C} + 2\text{H}_2 = \end{array} \end{array}$
$\begin{array}{c} 4\bar{e} \\ \downarrow \\ \begin{array}{ccc} 0 & +4 & t \\ \text{C} + \text{CO}_2 = \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} 4\bar{e} \\ \downarrow \\ \begin{array}{ccc} 0 & 0 & t \\ \text{C} + \text{Si} = \end{array} \end{array}$

Соединения углерода с металлами называются **карбидами**.

Углерод образует с водородом огромное количество веществ, простейшим из которых является **метан** CH_4 . Метан и другие соединения углерода изучает органическая химия.

Основные понятия. Химические свойства углерода • Углерод как окислитель и восстановитель • Карбиды

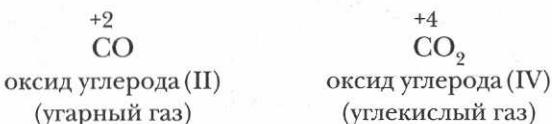
Вопросы и задания

- ▲ 1. Как получить древесный уголь? Каково его основное свойство? Где оно используется?
- ▲ 2. Дайте характеристику окислительных и восстановительных свойств углерода.
- 3. Составьте схему, отражающую применение углерода.
- 4. Определите степени окисления углерода в следующих соединениях: CS_2 , CH_4 , CCl_4 , Be_2C , CO .
- 5. Составьте уравнения реакций между углеродом и следующими оксидами: а) оксид железа(III); б) оксид вольфрама(VI); в) оксид свинца(IV). Укажите окислитель и восстановитель.
- 6. Вычислите массу угля и объем кислорода (н. у.), необходимые для получения оксида углерода(IV) объемом 6,72 л.
- 7. При нагревании каменного угля без доступа воздуха образуется кокс. Какой объем воздуха (н. у.) потребуется для сжигания 1 т кокса, содержащего 5 % примесей?

§ 31. Оксиды углерода

? Исходя из положения углерода в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, охарактеризуйте химические свойства оксидов углерода.

В соответствии с возможными степенями окисления атома углерод образует два оксида: оксид углерода (II) – *угарный газ* и оксид углерода (IV) – *углекислый газ*.



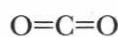
Молекулярная формула



Электронная формула



Структурная формула



Задание. Объясните механизм образования химических связей в молекуле оксида углерода (II).

Получение оксидов углерода

■ Оксид углерода (II) в промышленности получают в специальных газогенераторах (рис. 50). Рассмотрим наиболее распространенный газогенератор шахтного типа. В газогенератор загружают твердое топливо (кокс), снизу подается дутьё:

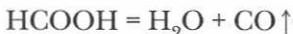


Образующийся оксид углерода (IV) проходит через слои раскаленного кокса и восстанавливается до оксида углерода (II) CO:



Состав полученных генераторных газов зависит от природы окислителя (вида дутья), типа газифицируемого топлива и режима процесса. Наиболее богаты оксидом углерода (II) водяной (до 36 %) и парокислородный (до 66 %) генераторные газы. Превращение твердого топлива в газообразное называется *газификацией топлива*.

В лаборатории оксид углерода (II) CO получают из муравьиной кислоты при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты как водоотнимающего средства:



муравьиная
кислота

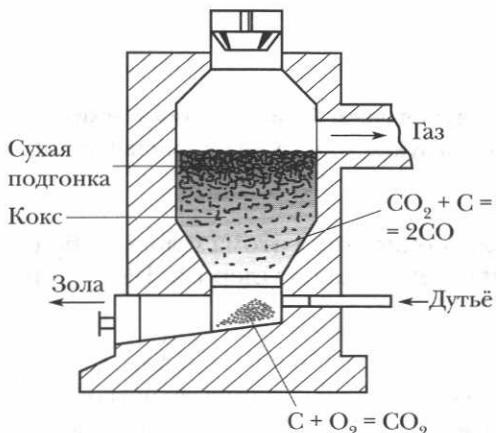


Рис. 50. Схема газогенератора

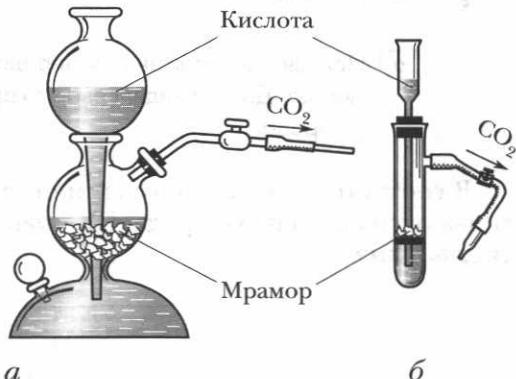
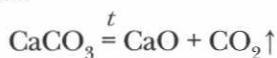
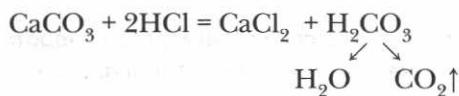


Рис. 51. Получение оксида углерода (IV) в лаборатории: а – аппарат Киппа; б – прибор Кирюшкина

Оксид углерода (IV) в промышленности получают прокаливанием известняка:



В лаборатории же оксид углерода (IV) CO_2 получают действием соляной кислоты на твердые карбонаты (рис. 51).



Физические и химические свойства оксида углерода (II)

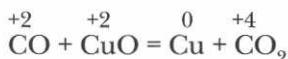
Оксид углерода (II) CO , или угарный газ, – бесцветный газ, без запаха, немного легче воздуха, плохо растворим в воде. **Сильный яд!**

Оксид углерода (II) при попадании в организм прочнее соединяется с гемоглобином, чем кислород, и кровь перестает подавать кислород к клеткам тканей организма. Возникает кислородное голодание. При сильном отравлении возможен смертельный исход. Допустимое содержание CO в производственных помещениях составляет 0,03 мг в 1 л воздуха. Противоядие – свежий воздух, искусственное дыхание, при сильном отравлении – переливание крови.

Оксид углерода (II) при обычных условиях весьма инертен. Он не взаимодействует с водой, кислотами и щелочами, является несолеобразующим оксидом. Для углерода характерна степень окисления +4, она более устойчива, поэтому оксид углерода (II) проявляет восстановительные свойства:



Как восстановитель он широко применяется в металлургической промышленности для получения металлов:



Оксид углерода (II) горит синим пламенем с выделением большого количества теплоты.

Физические и химические свойства оксида углерода (IV)

Оксид углерода (IV) CO_2 , или углекислый газ, – бесцветный газ, без запаха, малорастворимый в воде, в 1,5 раза тяжелее воздуха, поэтому его можно «переливать» из одного стакана в другой (рис. 52), не поддерживает горение и дыхание.

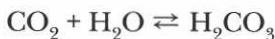
При большой концентрации углекислого газа в воздухе человек и животные задыхаются. Часто он скапливается в опасных количествах в колодцах, шахтах, пещерах. Оксид углерода (IV) сжижается при комнатной температуре и высоком давлении. При испарении оксида углерода (IV) происходит его сильное охлаждение и он превращается в снегообразную массу – «сухой лед». У оксида углерода молекулярная кристаллическая решетка (рис. 53). Между молекулами действуют слабые межмолекулярные силы, поэтому при обычных условиях CO_2 – газ.

Оксид углерода (IV) – типичный кислотный оксид, следовательно, он:

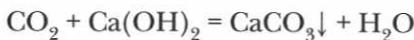
а) взаимодействует с основными оксидами с образованием солей:



б) растворяется в воде и частично с ней взаимодействует:



в) взаимодействует с основаниями:



Эта реакция является *качественной реакцией на углекислый газ*.

Оксид углерода (IV) не поддерживает жизнедеятельность микроорганизмов, в том числе плесени, поэтому в его атмосфере хранят продукты.

Применяется оксид углерода (IV) в производстве соды, сахара, для газирования воды и напитков, в жидкком виде – в огнетушителях, в твердом виде («сухой лед») – для хранения продуктов, для получения искусственного льда в спорткомплексах.

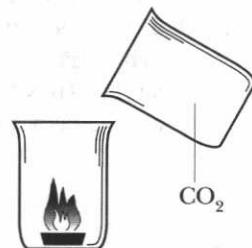


Рис. 52. Переливание оксида углерода (IV)

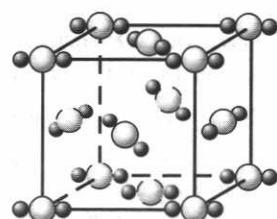


Рис. 53. Пространственное расположение молекул в кристалле оксида углерода (IV)

Основные понятия. Угарный газ • Углекислый газ • Физические и химические свойства оксидов углерода • Качественная реакция на углекислый газ

Вопросы и задания

- ▲ 1. Одна из пробирок наполнена азотом, а другая — углекислым газом. Как распознать эти газы?
- 2. Рассмотрите с электронной точки зрения процесс образования молекулы оксида углерода (II) и ионов аммония и гидроксония. Что общего в этих процессах?
- 3. Почему оксид углерода (II) нельзя отнести к основным или кислотным оксидам?
- 4. Запишите уравнения реакций взаимодействия оксида углерода (II): а) с WO_3 ; б) с Fe_2O_3 ; в) с PbO . Укажите восстановитель, окислитель.
- 5. Для каких целей применяется «сухой лед»? В чем его преимущество по сравнению с обычным льдом?
- 6. Какие кислоты можно использовать для получения углекислого газа в лаборатории? Дайте обоснованный ответ.
- 7. Какой объем оксида углерода (IV) (н. у.) образуется при взаимодействии 12 г карбоната натрия с 9,8 г серной кислоты?
- 8. На космическом корабле поглощение оксида углерода (IV) осуществляется сухим гидроксидом лития. Какой объем оксида углерода (IV) (н. у.) поглотится, если в результате реакции образуется 7,4 кг карбоната лития?

§ 32. Угольная кислота и ее соли

? Перечислите общие химические свойства кислот.

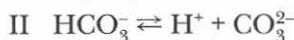
Что вы знаете о солях угольной кислоты?

Угольная кислота существует только в растворе. Ее можно получить растворением оксида углерода (IV) в воде:



При нагревании угольная кислота разлагается на оксид углерода (IV) и воду. Эта реакция обратима.

Угольная кислота незначительно диссоциирует на ионы и относится к очень слабым электролитам:

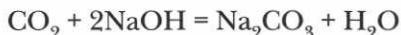


Диссоциация угольной кислоты по второй ступени практически не идет.

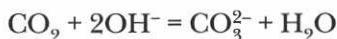
Задание. Угольная кислота обладает свойствами, общими для всех кислот. Напишите уравнения химических реакций, доказывающие принадлежность угольной кислоты к классу кислот.

Угольная кислота образует два ряда солей: средние – **карбонаты** и кислые – **гидрокарбонаты**. Например, Na_2CO_3 – карбонат натрия; NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия; MgCO_3 – карбонат магния; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ – гидрокарбонат магния.

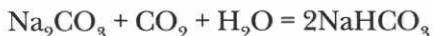
Соли угольной кислоты – устойчивые соединения. Их получают, пропуская оксид углерода (IV) через раствор щелочи:



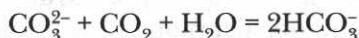
или в сокращенной ионной форме:



При длительном пропускании оксида углерода (IV) через раствор щелочи образуется кислая соль:



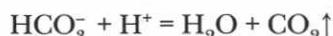
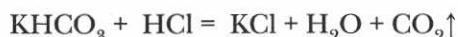
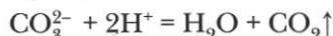
или в сокращенной ионной форме:



Все гидрокарбонаты хорошо растворимы в воде в отличие от карбонатов, из которых растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония.

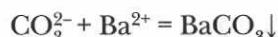
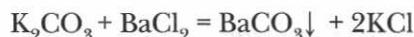
Химические свойства солей угольной кислоты

1. Карбонаты и гидрокарбонаты при действии даже *слабых кислот* разлагаются с выделением CO_2 :



При этом наблюдается характерное шипение из-за бурного выделения углекислого газа. Эта реакция является **качественной реакцией на карбонат-ион CO_3^{2-}** .

2. Растворимые карбонаты взаимодействуют с *другими растворимыми солями* в случае образования нерастворимого соединения:



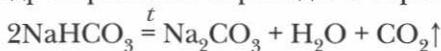
3. При длительном пропускании CO_2 через раствор, содержащий карбонат, образуется растворимый гидрокарбонат:



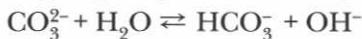
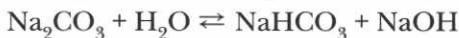
4. При нагревании многие карбонаты разлагаются с выделением углекислого газа:



а гидрокарбонаты переходят в карбонаты:



5. Карбонаты подвергаются гидролизу:



Присутствие в растворе ионов OH^- объясняет щелочную реакцию раствора.

Задание. Проделайте лабораторные опыты, подтверждающие химические свойства солей угольной кислоты.



Опыт 1. Взаимопревращение карбонатов и гидрокарбонатов.

В пробирку с 2–3 мл свежеприготовленного раствора известковой воды пропустите углекислый газ. Что наблюдаете? Продолжайте пропускать углекислый газ через раствор. Как изменилась прозрачность раствора? Прокипятите полученный раствор. Объясните происходящие изменения.



Опыт 2. Качественная реакция на карбонат-ион.

В одну пробирку налейте 2–3 мл раствора карбоната натрия, в другую – столько же раствора карбоната калия, а в третью положите кусочек мела. Во все пробирки налейте 1–2 мл разбавленной соляной кислоты. Какие изменения вы наблюдаете? Сделайте вывод, как распознать соли угольной кислоты.

Наибольшее практическое значение имеют следующие соли угольной кислоты.

Карбонат натрия Na_2CO_3 ; техническое название – сода, углекислая сода, кальцинированная (безводная) сода. Кристаллическая сода – это кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Сода используется в производстве стекла, мыла, бумаги; в быту – как моющее средство.

Гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ; техническое название – питьевая сода, двууглекислая сода. Это белый порошок, использующийся для производства искусственных минеральных вод и заправки огнетушителей, в кондитерском деле и в хлебопечении, в быту, в медицине.

Карбонат калия K_2CO_3 ; техническое название – поташ. Это белый порошок. Он содержится в золе растений, используется в виде минерального

удобрения, а также применяется в производстве жидкого мыла, тугоплавкого стекла.

Карбонат кальция CaCO_3 встречается в природе в виде известняка, мрамора, мела. Он используется в строительном деле.

Основные понятия. Угольная кислота • Карбонаты • Гидрокарбонаты • Качественная реакция на карбонат-ион

Вопросы и задания

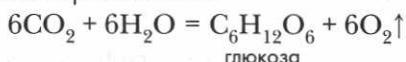
- 1. Осуществите следующие превращения, используя разные способы:
 - a) $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$
 - б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3$
- 2. Почему при пропускании углекислого газа через воду, подкрашенную лакмусом, ее окраска становится красной, а при кипячении полученного раствора — фиолетовой? Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3. Как очистить карбонат натрия от примеси гидрокарбоната натрия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
- 4. Кальцинированную соду на заводах получают, пропуская аммиак и оксид углерода (IV) через концентрированный раствор хлорида натрия. Образующийся при реакции гидрокарбонат натрия прокаливают и превращают его в карбонат. Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 5. На чем основано применение известняка для снижения кислотности почв? Запишите уравнения реакций, объясняющие этот процесс.
- 6. Какой объем оксида углерода (IV) образуется при прокаливании 100 г карбоната бария, содержащего 10 % примесей?
- 7. При действии избытка соляной кислоты на кусок доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) массой 10 г выделилось 1,12 л оксида углерода (IV) (н. у.). Определите массовую долю (в %) примесей в данном образце доломита.

§ 33*. Круговорот углерода в природе

Углерод — один из важнейших элементов в природе. Его соединения составляют основу живой природы. В земной коре содержится 0,023 % углерода (карбонаты, уголь, нефть, торф, сланцы, природный газ). В живых организмах находится около 18 % углерода. В виде оксида углерода (IV) углерод входит в состав атмосферы (0,03 %). Атмосфера пополняется оксидом углерода (IV) в результате постоянного круговорота углерода в природе за счет жизнедеятельности растений и животных, промышленной деятельности человека, процессов горения, гниения, брожения, вулканических извержений. Происходит

постоянный переход органических веществ в неорганические и наоборот. В гидросфере растворено в 60 раз больше углекислого газа, чем его находится в атмосфере.

Огромная масса оксида углерода (IV) превращается в органические вещества в результате фотосинтеза:



Фотосинтез снижает запасы оксида углерода (IV) в атмосфере. Между тем установлено, что с каждым годом массовая доля углекислого газа в атмосфере увеличивается. Это связано с производственной деятельностью человека — увеличением добычи и сжигания основных видов топлива.

При сжигании топлива в атмосферу выбрасывается огромное количество углекислого газа и пыли. Ученые считают, что это может вызвать серьезные нарушения равновесия процессов в природе, в частности может произойти изменение климата на Земле, повышение температуры воздуха. Углекислый газ пропускает тепловые солнечные лучи, но задерживает тепловое излучение земной поверхности. Возникает так называемый «парниковый эффект» — слой углекислого газа играет роль стекла в теплице.

Подсчитано, что за последние 70–80 лет содержание оксида углерода (IV) в воздухе возросло на 11 %, что привело к увеличению среднегодовой температуры воздуха на один градус. При дальнейшем увеличении темпов добычи и сжигания топлива содержание оксида углерода (IV) в атмосфере увеличится в 10 раз, что приведет к еще большему потеплению климата на Земле.

Уменьшение выброса оксида углерода (IV) в атмосферу — основная проблема, над которой трудятся ученые и инженеры.

Вопросы и задания

- 1. Образующийся при горении каменного угля газ состоит по объему из 10 % водорода, 5 % метана, 17 % оксида углерода (II), 10 % оксида углерода (IV) и 58 % азота. Рассчитайте объем воздуха, необходимый для сжигания 2 м³ газа (н. у.).
- * 2. Используя полученные знания, нарисуйте схему, позволяющую объяснить круговорот углерода в природе.

Практическая работа № 3

Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств. Распознавание карбонатов

Цель работы. Закрепить знания о свойствах оксида углерода (IV) и карбонатов. Отработать умения и навыки работы с лабораторным оборудованием в процессе проведения эксперимента. Соблюдать правила техники безопасности.

Последовательность выполнения работы.

1. Соберите прибор для получения газов. Проверьте его на герметичность.
2. Поместите в пробирку несколько кусочков мела или мрамора и прилейте 2–3 мл разбавленной соляной кислоты.

3. Пробирку быстро закройте пробкой с газоотводной трубкой и пропустите выделяющийся газ через известковую воду. Несколько минут продолжайте пропускать газ. Что наблюдаете?

4. Поместите конец газоотводной трубы в пробирку с 2–3 мл дистиллированной воды и несколькими каплями лакмуса и пропустите через нее оксид углерода (IV). Что наблюдаете?

5. Распознавание карбонатов. В трех пробирках находятся растворы следующих веществ: хлорида натрия, сульфата натрия, карбоната натрия. Распознайте эти вещества, определив последовательность выполнения операций.

6. Оформите в виде таблицы отчет о практической работе.

§ 34. Кремний и его свойства. Соединения кремния

? Охарактеризуйте положение кремния в периодической системе химических элементов.

Сравните неметаллические свойства кремния и углерода.

Кремний — важнейший элемент земной коры, по распространенности он занимает второе место после кислорода (примерно 27,6 %).

Кремний имеет три изотопа: ^{28}Si (92,27 %); ^{29}Si (4,68 %); ^{30}Si (3,05 %).

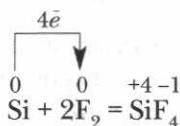
Кремний существует в двух аллотропных модификациях: *аморфный* и *кристаллический*. Различие в строении обусловливает и различие в физических свойствах этих модификаций. *Аморфный* кремний — бурый порошок, не имеет определенной температуры плавления. Кристаллический кремний по внешнему виду похож на металл, темно-серого цвета с металлическим блеском, тугоплавок (температура плавления 1400 °C), но к металлам его не относят, так как он хрупок, слабо проводит электрический ток и проявляет химические свойства неметаллов.

Структура *кристаллического* кремния аналогична структуре алмаза. В его кристалле каждый атом соединен с четырьмя другими ковалентными связями. Причем ковалентная связь между атомами кремния значительно слабее, чем между атомами углерода в алмазе. Даже при обычных условиях часть связей разрушается и появляются свободные электроны, которые обуславливают небольшую электрическую проводимость. При нагревании и освещении число разрушающихся связей возрастает, следовательно, появляется больше свободных электронов, увеличивается электрическая проводимость.

Кристаллический кремний — полупроводник. Полупроводниками называют вещества, электрическая проводимость которых занимает промежуточное место между проводимостью металлов и диэлектриков. Более подробно вы будете изучать это явление на уроках физики в старших классах. На этом свойстве основано применение кремния при изготовлении выпрямителей переменного тока и солнечных батарей, преобразующих тепловую энергию солнца

в электрическую. Такие батареи устанавливаются на искусственных спутниках Земли, используются и в наземных условиях.

Разное строение кремния (аморфного и кристаллического) обусловливает и разную химическую активность аллотропных модификаций. При обычных условиях кристаллический кремний инертен, а аморфный сгорает во фторе:



При нагревании кремний взаимодействует со многими неметаллами (кислородом, хлором, азотом, углеродом, серой), и при этом выделяется большое количество теплоты. Кремний соединяется с металлами. Эти соединения называются **силицидами**.

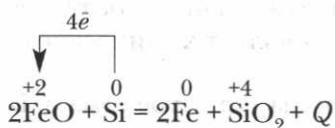
Задание 1. Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите функции кремния в окислительно-восстановительных реакциях.

Задание 2. Напишите уравнения химических реакций кремния с магнием, алюминием. Укажите окислитель, восстановитель. Сделайте вывод, какую степень окисления проявляет кремний.

Кислоты (кроме плавиковой HF) на кремний не действуют, однако при сплавлении гидроксидов щелочных металлов с кремнием образуется соль кремниевой кислоты — силикат и водород:

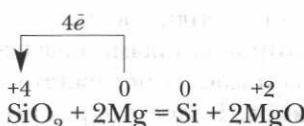


При высокой температуре кремний восстанавливает многие металлы из их оксидов:

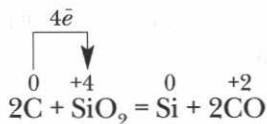


В чистом виде кремний в природе не встречается.

Впервые кремний был получен в 1822 г. шведским ученым Й. Берцелиусом путем восстановления фторида кремния SiF_4 металлическим калием при нагревании до 400°C . Еще легче его получить восстановлением SiO_2 металлическим магнием:



В промышленности кремний получают обычно при нагревании смеси песка и кокса:



Восстановленный кремний частично реагирует с избытком углерода, и образуется *карборунд* SiC . Карборунд имеет алмазоподобную кристаллическую решетку, ковалентные связи в ней очень прочные, поэтому по твердости он близок к алмазу, используется для изготовления точильных камней и шлифовальных кругов.

Задание. Как правильно называть SiC – карбидом кремния или силицидом углерода? Дайте обоснованный ответ.

Соединения кремния

? Предположите, какими свойствами обладает оксид кремния (IV).

В природе кремний находится преимущественно в виде кремнезема (песка) SiO_2 и силикатов. Чистые кристаллы оксида кремния (IV) образуют несколько полиморфных модификаций, одна из которых кварц, встречающийся в виде горного хрустала. Красиво окрашенные кристаллы кварца (аметист, дымчатый топаз, черный морион, сердолик, агат, опал, яшма и др.) являются полудрагоценными камнями.

Оксид кремния (IV) SiO_2 – твердое тугоплавкое вещество (температура плавления $1713^{\circ}C$), нерастворимое в воде (рис. 54). Он обладает *атомной* кристаллической решеткой (рис. 55): здесь нет молекул, около каждого атома кремния располагаются четыре атома кислорода – образуется своеобразный *пространственный каркас*. Кусок кварца представляет собой как бы одну гигантскую молекулу. Кварц – неорганический полимер, его формула $(SiO_2)_n$.

? Как объяснить большую разницу в свойствах оксида углерода (IV) CO_2 и оксида кремния (IV) SiO_2 ?

| **Оксид кремния (IV) является кислотным оксидом.**

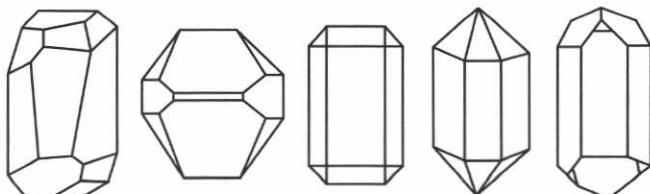


Рис. 54. Кристаллы кварца

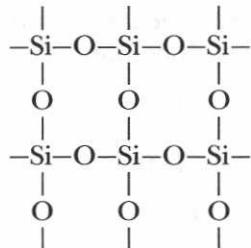


Рис. 55. Строение кварца

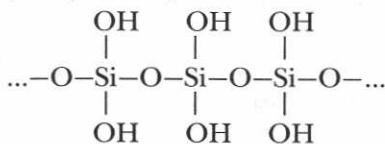
Задание. Заполните таблицу, отражающую химические свойства оксида кремния (IV), написав уравнения реакций.

Общие химические свойства кремния (IV)	Специфические химические свойства кремния (IV)
1. Отношение к щелочам	1. Отношение к воде
2. Отношение к основным оксидам	2. При нагревании SiO_2 вытесняет более летучий кислотный оксид из солей: $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$

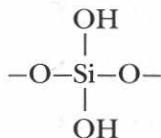
Оксид кремния (IV) получил очень широкое применение. В виде кварцевого песка его используют в стекольной промышленности. Это главный компонент силикатных стекол. Кварцевый песок — важнейший строительный материал, который идет на изготовление одного из лучших огнеупорных материалов — динаса.

Из кварца получают *кварцевое стекло*, обладающее самым низким температурным коэффициентом расширения, т. е. при нагревании кварцевое стекло почти не расширяется. Поэтому при резком нагревании или охлаждении посуды из кварцевого стекла не трескается. Применяют кварцевое стекло для изготовления химической лабораторной посуды и осветительных приборов. Кварцевое стекло пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому кварцевые лампы используются в медицине.

Кремниевая кислота. H_2SiO_3 — условная формула кремниевой кислоты. В действительности ее состав более сложный — это полимер, имеющий следующую структуру:



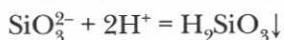
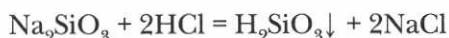
Кремниевая кислота состоит из структурных звеньев, имеющих тетраэдрическое строение:



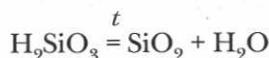
Структурные звенья соединяются в цепи, образуя поликремниевые кислоты $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_n$. Поликремниевые кислоты в воде нерастворимы.

Посмотрите на таблицу растворимости солей, кислот и оснований в воде. Вы увидите, что из кислот только кремниевая кислота не растворяется в воде. Получить ее растворением оксида кремния (IV) в воде нельзя.

Кремниевую кислоту получают действием сильных кислот на соли кремниевой кислоты:



Свежеприготовленная кремниевая кислота выделяется в виде геля — студенистого осадка. При нагревании кремниевую кислоту можно постепенно обезводить:



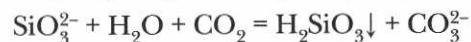
В результате оксид кремния (IV) выделяется в виде пористого материала — **силикагеля**, который применяется для поглощения водяных паров и газов.

Кремниевая кислота очень слабая, слабее угольной.

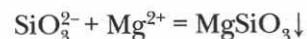
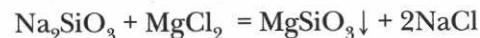
Силикаты. Соли кремниевой кислоты называются силикатами. Из силикатов растворимы лишь соли щелочных металлов. Концентрированные растворы силикатов натрия или калия называют жидким или растворимым **стеклом**. Они используются для пропитки древесины, чтобы придать ей огнеупорность. Водный раствор силиката натрия применяется в качестве силикатного клея.

Химические свойства силикатов

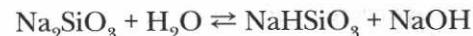
1. Взаимодействие с кислотами. Даже слабые кислоты (угольная кислота) вытесняют кремниевую кислоту из растворов ее солей:



2. Взаимодействие растворимых силикатов с растворимыми солями приводит к образованию нерастворимых силикатов:



3. В водных растворах силикаты подвергаются *гидролизу*:



Основные понятия. Аллотропные модификации кремния • Свойства кремния • Силициды • Оксид кремния (IV) • Кремниевая кислота • Силикаты • Стекло

Вопросы и задания

- ▲ 1. На каких свойствах кристаллического кремния основано его применение в народном хозяйстве?
- 2. Напишите уравнения реакций ряда превращений:
- $$\text{CaSiO}_3 \rightleftharpoons \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3$$
- ↓ ↗
 Si
- 3. При действии на силицид магния соляной кислоты образуется силан SiH_4 — ядовитый газ с неприятным запахом, самовоспламеняющийся на воздухе. Напишите уравнения реакций получения и воспламенения силана и рассчитайте, какой объем воздуха потребуется на горение 12 л силана (н. у.).
- 4. Сколько песка и кокса, содержащего 90 % углерода, потребуется для получения 1 т карборунда?
- 5. Напишите уравнения реакций ряда превращений:
 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiO}_2$.
- 6. При сплавлении 170 г соды, содержащей 92 % карбоната натрия, с песком было получено 175 г силиката натрия. Каков практический выход продукта (в %) от теоретически возможного?
- 7. Напишите в полном и сокращенном ионном виде уравнения реакций следующих превращений: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$.
- * 8. Какое свойство кремния широко используется в радиоэлектронике? Подготовьте реферат по теме, иллюстрируйте его схемами, рисунками.

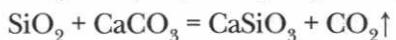
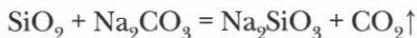
Силикатная промышленность

(Дополнительный материал к § 34)

Силикатная промышленность — это производство керамики, стекла, цемента из природных соединений кремния.

Керамика. Кирпич, кафель, глиняная, фаянсовая посуда, осколки древнегреческой амфоры — все это керамика (от греческого «керамон» — глина). Сырьем для производства керамических изделий являются глина и минеральные добавки. Глина состоит из мельчайших кристаллов минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Процесс изготовления керамики сводится к следующему: подготовка сырья, формовка, сушка, обжиг. При подготовке сырья глину смешивают с водой. При этом образуется тестообразная масса, способная сохранять приданную ей форму. После сушки и обжига изделие приобретает камневидное состояние. Керамическое производство развивается в трех направлениях: строительная керамика, керамика для быта, техническая керамика (рис. 56).

Стекло. Состав обычного оконного стекла выражается формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Стекло получают в специальных печах спеканием соды, известняка и белого песка. Схематично химизм процесса можно показать таким образом:



Стекло открыто очень давно. Еще в IV тысячелетии до н. э. в некоторых странах Востока умели выплавлять стекло. Это твердый аморфный хрупкий прозрачный материал. Переход из жидкого состояния в твердое происходит постепенно, это дает возможность прокатывать стеклянную массу в листы, выдувать из нее различные изделия, получать нити, листовое стекло (рис. 57).

Стекла могут быть различными по составу. Если заменить соду на поташ K_2CO_3 , получают специальное тугоплавкое стекло, которое идет на изготовление химической посуды. Если же заменить известняк на оксид свинца (II) PbO , а соду на поташ, то получится хрусталь — стекло с высоким коэффициентом преломления. Добавляя в стеклообразную массу различные оксиды, можно придавать стеклу различную окраску: оксид кобальта (II) CoO — синюю, оксид хрома (III) Cr_2O_3 — ярко-зеленую, оксид марганца (IV) MnO_2 — красновато-лиловую и т. д.



Лабораторный опыт. Ознакомление с видами стекла (работа с коллекцией «Стекло и изделия из стекла»).

Рассмотрите образцы стекла и выпишите характерные физические свойства.

Цемент. Сырьем для производства цемента являются глина и известняк. При их спекании происходит разложение известняка и образование силикатов и алюминатов кальция. Полученную массу (клинкер) перемалывают в зеленовато-серый порошок — портландцемент. При смешивании цемента с водой образуется тестообразная масса, которая со временем затвердевает. Происходит «схватывание» цемента.

Цемент — важный строительный материал, из него готовят бетон, железобетон. Бетон — смесь щебня или гравия, песка с цементом. Если в бетон ввести каркас из металлических стержней (стальная арматура), то получится железобетон. Бетон и железобетон в больших количествах идут на строительство гидроэлектростанций, плотин, сооружений, дорог, зданий.

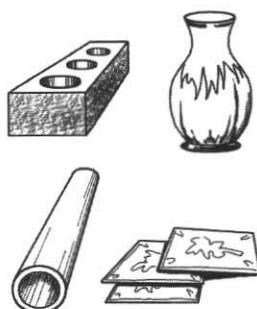


Рис. 56. Керамические изделия

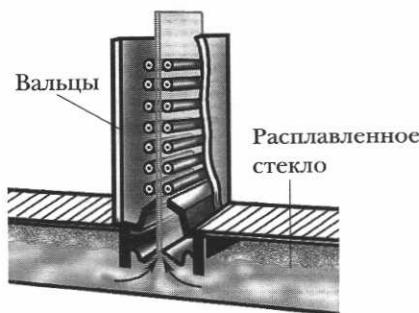


Рис. 57. Машина для вытягивания листового стекла

Творческое задание

Подготовьте сообщение на одну из следующих тем:

«История открытия стекла»;

«Изделия из стекла и керамики»;

«М.В. Ломоносов о пользе стекла»;

«Керамика. Строительные материалы из керамики»;

«Цемент, бетон, железобетон».

Глава 7

Общие сведения об органических соединениях

Мы уже говорили, что углерод – один из важнейших элементов в природе. Живой мир на планете Земля – это мир углерода. Атомы углерода обладают уникальной способностью образовывать многочисленные разнообразные соединения, которые назвали органическими. Сегодня их число более десяти миллионов. Из органических веществ состоит весь животный и растительный мир Земли. Они необходимы как в виде продуктов питания, так и в виде предметов обихода. В состав органических веществ всегда входят атомы углерода. Кроме них, в состав органических веществ могут входить водород, кислород, азот, галогены, сера, фосфор.

Почему углерод образует так много соединений? От чего зависит их разнообразие? Почему соединения углерода рассматриваются в специальном курсе – органической химии? На эти вопросы вы получите ответы, изучив эту главу.

В курсе химии 9 класса мы познакомимся лишь с самыми известными представителями органических соединений.

Среди многообразия органических соединений простейшими являются углеводороды – соединения, состоящие из атомов двух элементов: углерода и водорода. Они как бы являются родоначальниками всех других классов органических соединений.

Здесь рассмотрены также кислородсодержащие органические соединения (спирты, карбоновые кислоты), а также приведены общие сведения о биологически важных органических соединениях (жирах, углеводах и белках).

§ 35. Возникновение и развитие органической химии – химии соединений углерода

В древние времена человек уже пользовался многими органическими веществами: перерабатывал шкуры животных в кожу путем дубления, получал из жиров мыло, добывал из растений красящие, душистые и лекарственные вещества, выделял сахар из сахарного тростника, получал уксус брожением сахаристых веществ.

Термин «органические вещества» впервые ввел шведский ученый Й. Берцелиус в 1807 г. **Органические вещества** – это вещества, содержащие углерод.

Соединения углерода стали предметом самостоятельной науки – **органической химии**. В это время исследователи занимались изучением состава природных соединений и их свойств. С накоплением сведений об органических веществах стало ясно, что недостаточно устанавливать состав и свойства соединений, необходимо выявить зависимость свойств веществ от их состава и строе-



Александр Михайлович
Бутлеров
(1828–1886)

ния. Теоретические воззрения, существовавшие в то время, не позволяли решить эту задачу.

Ученые того времени не могли объяснить многие явления в органической химии, например: какова валентность углерода в таких соединениях, как этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и т. д.; почему вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, отличаются по свойствам (например, глюкоза и фруктоза имеют одинаковую молекулярную формулу — $C_6H_{12}O_6$, но обладают разными свойствами)? Была путаница в написании формул. В зависимости от проявленных химических свойств одно и то же вещество изображалось разными формулами. Ученые не могли также объяснить, почему именно углерод образует так много соединений.

Требовалась теория, которая могла бы дать ответы на все возникшие вопросы. Такой теорией стала *теория химического строения органических соединений*, созданная русским ученым Александром Михайловичем Бутлеровым (1861 г.).

? Какова валентность атома углерода в органических соединениях?
От чего зависят свойства веществ?

Теория химического строения органических соединений явилась крупнейшим событием в развитии органической химии. Она заложила научные основы органической химии и объяснила ее важнейшие закономерности. В ней обобщены и использованы исследования многих ученых, современников А.М. Бутлерова.

Развитие современной органической химии невозможно без использования достижений этой теории. Она является теоретическим фундаментом органической химии.

Рассмотрим **основные положения** этой теории на конкретных примерах.

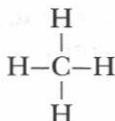
| Углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен.



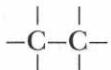
Черточками условно обозначена валентность атома углерода (четыре единицы валентности).

| Атомы углерода способны соединяться друг с другом в цепи.

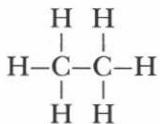
Выясним, в какой последовательности соединены атомы в молекулах следующих углеводородов:



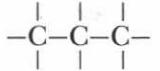
каждый атом водорода соединен с одним атомом углерода



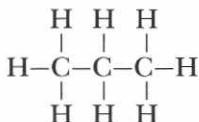
атомы углерода соединяются друг с другом, затратив по одной единице валентности



остальные шесть единиц валентности атомов углерода удерживают шесть атомов водорода



атомы углерода соединены в цепочку, образуя **углеродный скелет**



остальные восемь единиц валентности атомов углерода удерживают восемь атомов водорода

Атомы в молекулах соединяются друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.

В приведенных выше формулах изображен порядок соединения атомов в молекулах, т. е. показана только последовательность соединения атомов, а не расположение атомов в пространстве. Они называются *формулами строения* или *структурными формулами*. Такими формулами неудобно пользоваться при записи уравнений химических реакций, поэтому часто используют сокращенный вариант структурных формул:

Молекулярная формула	Структурная формула	
	полная	сокращенный вариант
C_4H_{10} бутан	$\begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Чем различаются по составу эти углеводороды? Нетрудно сделать вывод, что каждая следующая формула отличается от предыдущей на группу атомов CH_2 .

Эта группа атомов получила название **гомологической разности**.

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам, но отличающиеся друг от друга на одну или несколько групп атомов CH_2 , называются гомологами.

Образуемый гомологами ряд соединений, каждый последующий представитель которого отличается от предыдущего на гомологическую разность (CH_2 -группу), называют **гомологическим рядом**. Приведем ряд предельных углеводородов (табл. 23).

Таблица 23. Гомологический ряд предельных углеводородов (алканов)

Угле-водород	Формула		Физическое состояние	Температура кипения, °C
	молекулярная	полная или сокращенная структурная		
Метан	CH_4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-162
Этан	C_2H_6	CH_3-CH_3	Газ	-89
Пропан	C_3H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Газ	-42
Бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Газ	-0,5
Пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Жидкость	36
Гексан	C_6H_{14}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Жидкость	69

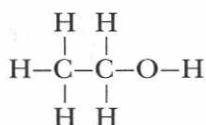
Состав молекул всех гомологов этого ряда может быть выражен общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — число атомов углерода.

Гомологические ряды могут быть построены для всех классов органических соединений.

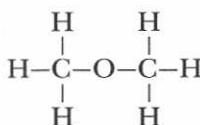
Явление гомологии имеет важное значение. Достаточно изучить свойства одного представителя гомологического ряда, чтобы сделать выводы о свойствах других гомологов. Гомология является причиной многообразия органических соединений.

Свойства органических веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка соединения атомов в молекуле, т. е. от химического строения.

Например, состав этилового (винного) спирта и диметилового эфира выражается одной молекулярной формулой — C_2H_6O . Запишем структурные формулы этих веществ:



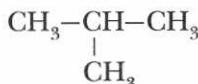
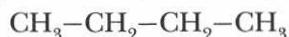
этиловый спирт
(жидкость, $t_{\text{кип}} +78,3^{\circ}\text{C}$)



диметиловый эфир
(газ, сжижается при $-23,6^{\circ}\text{C}$)

Вещества, имеющие одинаковый состав и одинаковую молекулярную массу, но различное химическое строение, а потому обладающие разными свойствами, называются изомерами, а само явление — изомерией.

В каждом классе органических соединений мы будем встречаться с этим явлением. Например, предельные углеводороды бутан и изобутан имеют одну и ту же молекулярную формулу C_4H_{10} .



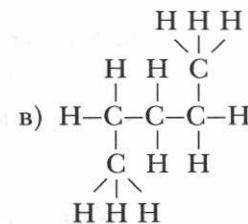
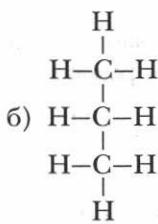
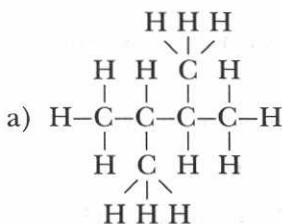
А.М. Бутлеров сначала теоретически предсказал существование двух изомеров: бутана и изобутана, а затем экспериментально получил эти вещества, обладающие разными свойствами.

Изомерия является одной из причин, обуславливающих многочисленность органических соединений, которых известно более 10 млн.

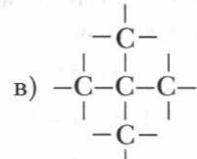
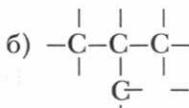
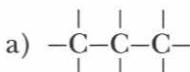
Основные понятия. Органические вещества • Органическая химия
• Гомологи • Гомологическая разность • Гомологический ряд • Структурные формулы • Углеродный скелет • Изомер • Изомерия • Основные положения теории химического строения

Вопросы и задания

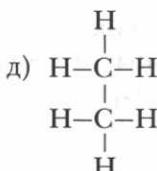
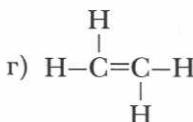
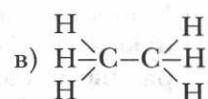
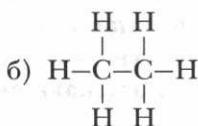
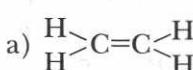
- 1. Составьте структурные формулы (полный и сокращенный варианты) следующих веществ: а) пентан C_5H_{12} ; б) гексан C_6H_{14} .
- 2. Запишите в сокращенном виде следующие структурные формулы:



○ 3. Напишите молекулярные формулы углеводородов со следующим углеродным скелетом:

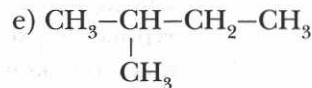
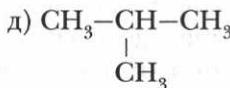
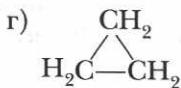
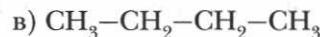
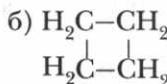
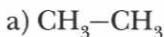


□ 4. На основе изученных положений теории химического строения органических соединений решите, какие формулы правильно отображают состав и структуру этана C_2H_6 :

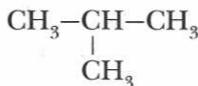


□ 5. Даны формулы веществ: C_2H_4 ; C_3H_8 ; C_2H_2 ; C_5H_{10} ; C_4H_{10} ; C_4H_8 . Какие из них являются гомологами? Ответ объясните.

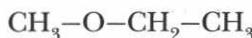
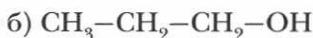
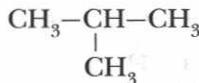
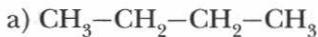
○ 6. Укажите гомологи среди веществ, формулы которых приведены ниже:

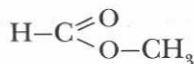
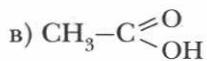


○ 7. Напишите формулы двух ближайших гомологов вещества, имеющего строение:



□ 8. Являются ли изомерами вещества, изображенные следующими структурными формулами?





- 9. Определите относительную молекулярную массу пропана и пентана. В каком углеводороде массовая доля углерода больше?

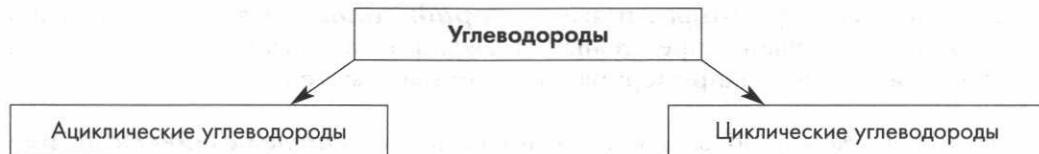
§ 36. Классификация углеводородов

Химия насчитывает несколько миллионов органических соединений. Чтобы не потеряться в этом многообразии, необходимо систематизировать вещества по классам. Мы рассмотрим классификацию самого обширного класса органических соединений – **классификацию углеводородов**.

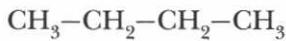
Углеводороды – это вещества, которые состоят только из атомов углерода и водорода.

В основу современной классификации органических соединений положены важнейшие признаки – строение углеродного скелета молекулы и наличие функциональных групп, которые влияют на свойства веществ.

Рассмотрим классификацию углеводородов с позиций строения углеродного скелета.



Ациклические углеводороды – соединения, в которых цепь атомов углерода неразветвленная или разветвленная:



бутан

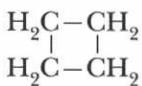
или



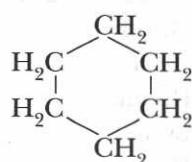
изобутан

(2-метилпропан)

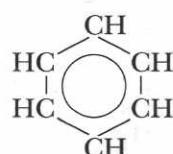
Циклические углеводороды – соединения, в которых углеродная цепь замкнута.



цикlobутан

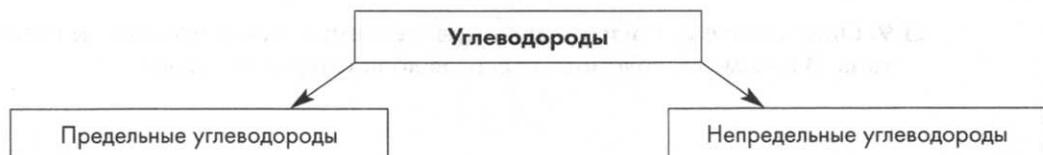


циклогексан



бензол

Ациклические углеводороды можно классифицировать по кратности связи.



Предельные (насыщенные) углеводороды – соединения, которые содержат максимально возможное при данном углеродном скелете число атомов водорода, т. е. как бы насыщены водородом. Предельные углеводороды содержат одинарные ковалентные связи ($\text{C}-\text{C}-\text{C}$).

Непредельные (ненасыщенные) углеводороды – соединения, в молекулах которых между атомами углерода имеются кратные (двойные и тройные) ковалентные связи ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$).

Существуют несколько классификаций органических соединений. Более сложные мы будем рассматривать в старших классах.

С классификацией углеводородов тесно связана их номенклатура.

Органических соединений очень много, и чтобы знать, о каком веществе идет речь, необходимо указать его индивидуальное название, учитывающее его состав и строение. Для этого необходимо ввести понятие «радикал».

Если от молекулы предельного углеводорода удалить один атом водорода, то получим частицу, которая называется **радикалом**. Названия радикалов образуются от названия предельных углеводородов (алканов) путем замены суффикса **-ан** на **-ил**. Например: радикал метана – метил, этана – этил и т. д. (табл. 24).

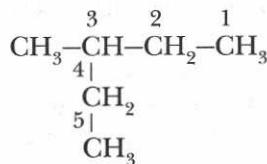
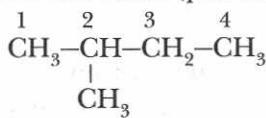
Называя углеводороды, мы будем пользоваться **систематической**, или **международной, номенклатурой**, предложенной Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Углеводород рассматривают как продукт замещения атомов водорода в молекуле с неразветвленной цепью на различные радикалы.

Таблица 24. Предельные углеводороды и их одновалентные радикалы

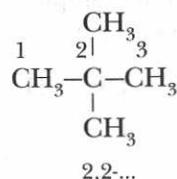
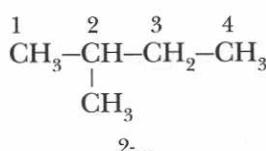
Предельные углеводороды		Одновалентные радикалы	
Название	Молекулярная формула	Название	Молекулярная формула
Метан	CH_4	Метил	CH_3-
Этан	C_2H_6	Этил	C_2H_5-
Пропан	C_3H_8	Пропил	C_3H_7-
Бутан	C_4H_{10}	Бутил	C_4H_9-
Пентан	C_5H_{12}	Пентил (амил)	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$

Алгоритм составления названия

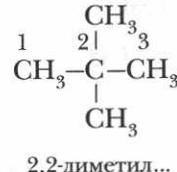
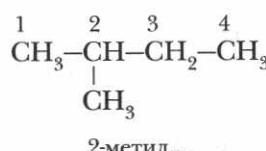
- Выбирают самую длинную углеродную цепь.
- Нумеруют атомы углерода, начиная с того конца, к которому ближе разветвление цепи (радикалы):



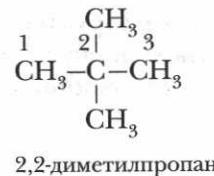
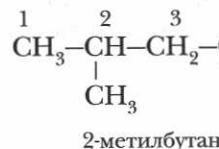
- В названии цифрой указывают номер атома углерода, с которым связан заместитель (радикал), начиная с простейшего радикала. Если у одного атома углерода находятся два одинаковых заместителя, то номер повторяется дважды, через запятую:



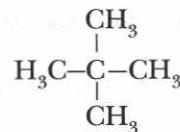
- После цифры в названии ставят дефис и указывают заместитель (радикал). Число одинаковых радикалов указывают приставкой *ди-*, *три-*, *тетра-* перед названием радикала:



- Название углеводорода указывают по числу атомов углерода в самой длинной цепи:



■ Кроме международной номенклатуры иногда пользуются рациональной номенклатурой, в которой соединения определенного класса рассматриваются как производные наиболее простого его представителя. Так, тетраметилметан



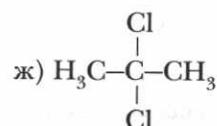
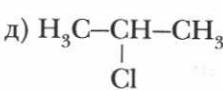
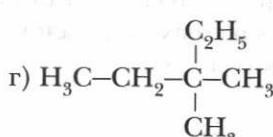
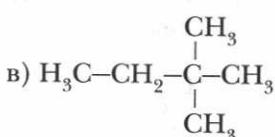
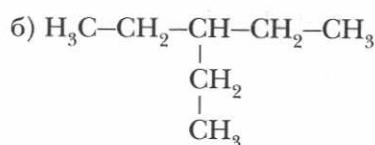
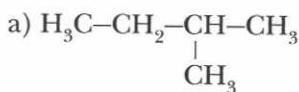
рассматривают как производное метана, в молекуле которого все четыре атома водорода замещены на метильные группы.

В химической литературе часто употребляются и исторически сложившиеся, или триivialные, названия. Они отражают происхождение веществ или способ их получения, например муравьиная, уксусная кислоты, глюкоза и т. д.

Основные понятия. Углеводороды • Классификация углеводородов
• Ациклические, циклические углеводороды • Предельные, непредельные углеводороды • Радикалы • Систематическая, или международная, номенклатура

Вопросы и задания

- 1. Какие частицы называются радикалами? Как они образуются?
Приведите примеры.
□ 2. Дайте названия следующим углеводородам:

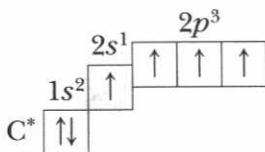


- 3. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:
а) 2,3-диметилпентан; б) 2-метил-4-этилгексан; в) 2-хлорбутан;
г) 1,1,2,2-тетрахлорпропан; д) 1,2-дихлорпропан.

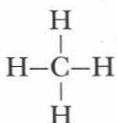
§ 37*. Электронное и пространственное строение углеводородов

Предельные углеводороды. Электронное и пространственное строение предельных углеводородов (алканов) начнем рассматривать с простейшего их представителя — метана CH_4 .

В метане атом углерода находится в возбужденном состоянии, т. е. в состоянии с более высокой энергией:



В возбужденном состоянии один из валентных электронов находится на $2s$ -орбитали, которая имеет форму шара, а три других электрона — на трех $2p$ -орбиталах, которые имеют гантелеобразную форму. При образовании химических связей, например с атомами водорода, должно образоваться четыре $\text{C}-\text{H}$ связи: одна $s-s$ -связь и три $s-p$ -связи. Однако экспериментально доказано, что в молекуле метана все четыре ковалентные связи $\text{C}-\text{H}$ равнозначны:



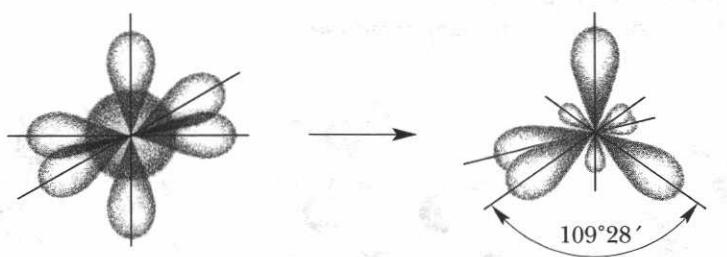
Устранение этого противоречия стало возможным с появлением теории гибридизации (смешения) электронных орбиталей (американский ученый Л. Полинг, 1931 г.).

Согласно теории гибридизации при образовании химических связей электронные орбитали атома взаимодействуют между собой (смешиваются) и образуют такое же число гибридных орбиталей с одинаковой энергией и формой (как до смешения).

Если в гибридизации участвуют одна s - и три p -орбитали (рис. 58, а), то такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией. Образуются четыре гибридные орбитали, которые в пространстве взаимно отталкиваются, их оси оказываются направленными к вершинам тетраэдра с углом между ними $109^\circ 28'$ (рис. 58, б).

Химические связи в молекуле метана образованы за счет перекрывания каждой гибридной орбитали атома углерода с s -орбиталью четырех атомов водорода по линии, соединяющей ядра атомов. Подобный тип ковалентной связи получил название σ (сигма)-связи (рис. 59).

σ -Связь — это ковалентная связь, образующаяся вследствие перекрывания орбиталей по оси, соединяющей связываемые атомы. Чем больше объем перекрывания, тем прочнее связь. σ -Связь — самая прочная из ковалентных связей.



($s + p + p + p$)-орбитали

а

четыре sp^3 -орбитали

б

Рис. 58. Схема образования sp^3 -гибридных орбиталей

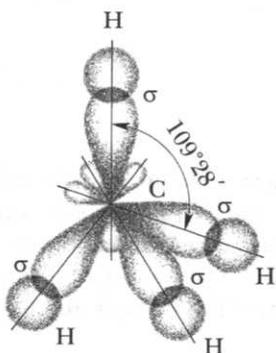


Рис. 59. Образование σ-связей в молекуле метана

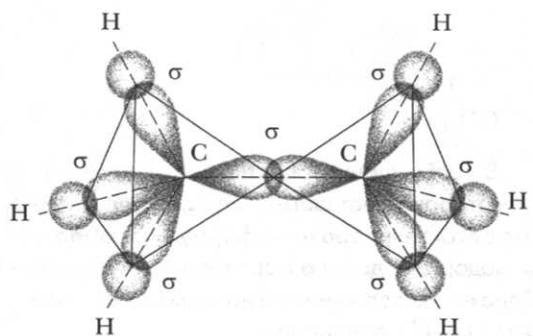
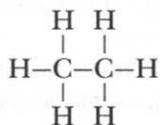


Рис. 60. Образование σ-связей в молекуле этана

Так как в образовании каждой σ-связи в молекуле метана участвует по одной паре электронов, то такую связь еще называют простой (одинарной) связью.

Рассмотрим строение следующего углеводорода — этана C_2H_6 :



В молекуле этана семь ковалентных связей: шесть из них связи $\text{C}-\text{H}$ и одна $\text{C}-\text{C}$. Все они σ-связи. Атомы углерода в этане, как и в метане, находятся в sp^3 -гибридизованном состоянии (рис. 60).

Валентные углы между связями близки к тетраэдрическим ($109^\circ 28'$). Поэтому углеродный остов молекулы предельного углеводорода имеет не линейное, а **зигзагообразное строение**.

Зигзагообразная цепь атомов углерода может принимать различные пространственные формы. Это связано с тем, что атомы в молекулах предельных углеводородов могут свободно вращаться вокруг σ-связей (рис. 61).

Такие модели углеводородов называются **шаростержневыми**.

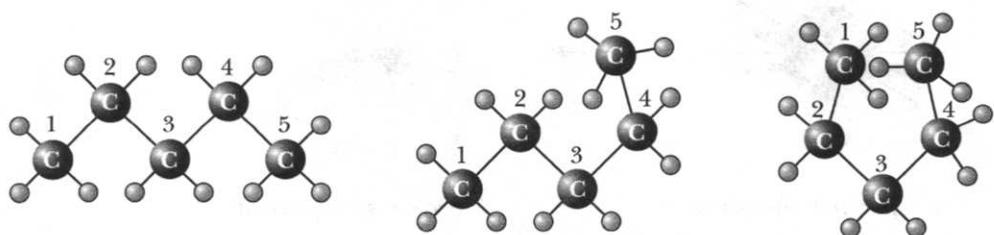


Рис. 61. Модели некоторых пространственных форм молекулы пентана

Лабораторный опыт. Изготовление моделей молекул углеводородов. С помощью пластилина и спичек, по возможности соблюдая направление связей и валентные углы, соберите шаростержневые модели молекул пропана и бутана. Убедитесь на опыте, что алканы имеют зигзагообразное строение. Шаростержневые модели углеводородов являются упрощенными и не дают представления об относительных размерах атомных частиц и межъядерных расстояниях.

Существуют еще **масштабные модели** углеводородов, в которых атомные частицы изображают в виде сплющенных шаров в соответствии с межъядерными расстояниями (рис. 62).

Непредельные углеводороды. В отличие от предельных (насыщенных) углеводородов существуют углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются кратные (двойные и тройные) ковалентные связи. Это **непредельные (ненасыщенные)** углеводороды — **алкены** и **алкины**. Простейшие их представители — это этилен C_2H_4 и ацетилен C_2H_2 .

Образование двойной связи. В молекуле этилена $CH_2=CH_2$ в гибридизации у каждого атома углерода участвуют одна *s*- и две *p*-орбитали. Это *sp²*-гибридизация. Образуются три гибридные орбитали.

Физико-химическими способами установлено, что молекула этилена имеет плоскостное строение. Три гибридные орбитали лежат в одной плоскости и расположены под углом 120° (рис. 63). Они участвуют в образовании простых (одинарных) связей — σ -связей.

Одна *p*-орбиталь у каждого атома углерода не участвует в гибридизации. Негибридизованные *p*-орбитали располагаются перпендикулярно плоскости σ -связей. Они перекрываются, образуя качественно новую связь — π (пи)-связь (рис. 64).

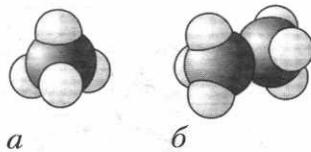


Рис. 62. Масштабные модели молекул метана (а) и этана (б)

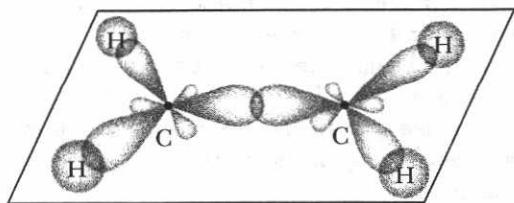


Рис. 63. Схема образования σ -связей в молекуле этилена

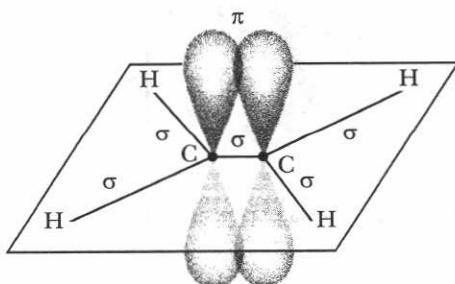


Рис. 64. Схема образования π -связи в молекуле этилена

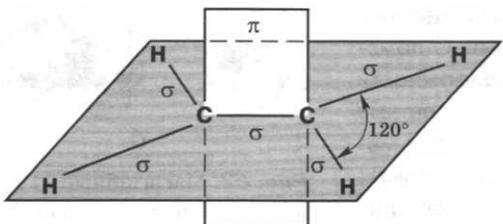


Рис. 65. Схема строения молекулы этилена

Двойная связь C=C между атомами углерода в молекуле этилена образована: σ-связью и одной π-связью.

Образование тройной связи. Рассмотрим электронное и пространственное строение молекулы ацетилена HС≡СН. В молекуле ацетилена в гибридизацию вступают у каждого атома углерода одна s- и одна p-орбиталь — это sp-гибридизация. При этом образуются две гибридные орбитали. Экспериментальные данные показывают, что молекула ацетилена линейная, следовательно, две гибридные орбитали располагаются на одной линии, т. е. под углом 180° (рис. 66).

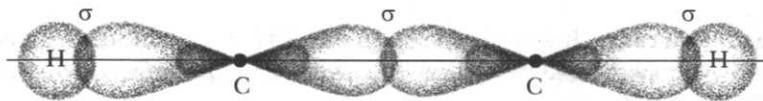


Рис. 66. Схема образования σ-связей в молекуле ацетилена

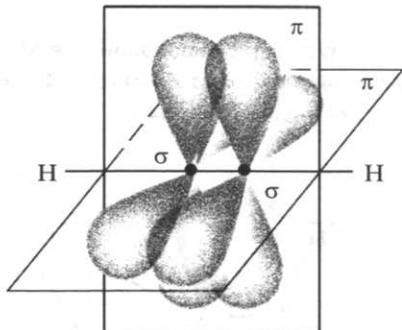


Рис. 67. Схема образования π-связей

π-Связь — это ковалентная связь, образованная за счет негибридизованных орбиталей, при этом перекрывание орбиталей происходит по обе стороны от связи, соединяющей атомы, причем плоскость симметрии π-связи перпендикулярна плоскости симметрии σ-связи.

Таким образом, в молекуле этилена пять σ-связей (четыре связи C—H и одна связь C—C) и одна π-связь (связь C—C) (рис. 65).

Две негибридизованные p-орбитали располагаются в двух взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 67), образуя две π-связи.

Между атомами углерода в молекуле ацетилена находится тройная связь C≡C, одна σ-связь и две π-связи.

Двойные и тройные ковалентные связи получили название **кратных ковалентных связей**.

Из таблицы 25 видно, что энергия π-связи меньше, чем энергия σ-связи. Чем больше энергия связи, тем она прочнее. Поэтому при химических реакциях в первую очередь разрушаются π-связи как менее прочные.

Таблица 25. Характеристика углерод-углеродных связей

Связь	Длина связи, нм	Энергия отдельных составляющих связи, кДж/моль	
		σ	π
C—C	0,154	370	—
C=C	0,134	370	340
C≡C	0,120	370	295

§ 38. Физические и химические свойства предельных углеводородов (алканов)

? Рассмотрите таблицу 26 и сделайте вывод: как влияет относительная молекулярная масса углеводородов на их физические свойства?

Таблица 26. Физические свойства некоторых членов гомологического ряда алканов

Формула	Название	Физическое состояние	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	d_4^{20}
CH ₄	Метан	Газ	-162	—
C ₂ H ₆	Этан	То же	-89	—
C ₃ H ₈	Пропан	»	-42	—
C ₄ H ₁₀	Бутан	»	-0,5	—
C ₅ H ₁₂	Пентан	Жидкость	36	0,6261
C ₆ H ₁₄	Гексан	То же	69	0,6603
C ₇ H ₁₆	Гептан	»	98	0,6838
C ₁₀ H ₂₂	Декан	»	174	0,7301

Предельные углеводороды по международной, или систематической, номенклатуре называются **алканами**. Они — малоактивные вещества, которые являются малополярными соединениями, так как образующие их углерод и водород близки по электроотрицательности. По этой причине алканы не растворяются в воде и с водой не взаимодействуют, зато являются хорошими растворителями. Бензин, керосин (представляющие собой смеси алканов) широко используются в качестве растворителей.

Все реакции алканов идут с разрывом связей C—H и C—C. Для разрыва этих связей требуются дополнительные условия, например нагревание.

Свойства предельных углеводородов рассмотрим на примере самого простейшего представителя — метана CH₄.

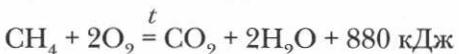
Метан составляет основную долю природного газа (до 97 %). Он содержится в газах, выделяющихся при добыче нефти. В природе метан образуется в резуль-

тате разложения растительных и животных остатков. На болоте можно наблюдать, как выходят пузырьки метана. Поэтому его еще называют *болотным газом*.

Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, почти в два раза легче воздуха, малорастворим в воде.

Химические свойства

1. Взаимодействие с кислородом. При обычной температуре метан не вступает в реакцию с кислородом. Обязательным условием проведения химической реакции является поджигание метана:

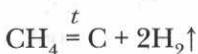


Метан — горючее вещество, используемое в качестве топлива, так как при его сгорании выделяется большое количество теплоты. При сгорании метана образуются углекислый газ и водяные пары. Продукты этой реакции можно обнаружить известными вам способами. Какими?

Смесь метана с кислородом или воздухом взрывоопасна, особенно в объемном соотношении 1:2. Такая смесь может образовываться в каменноугольных шахтах, в котельных, в жилых помещениях.

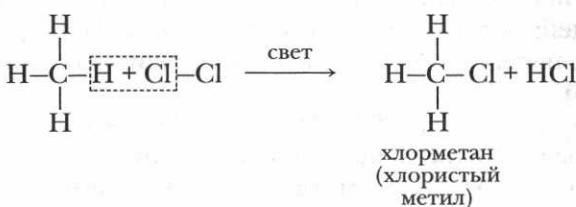
Гомологи метана также являются горючими веществами, и их смеси с кислородом или воздухом взрывоопасны. Например, бензин, керосин (смеси алканов) легко воспламеняются. Если оставить сосуд с бензином открытым, то при обычных условиях углеводороды легко испаряются, и в воздухе накапливается достаточно паров углеводородов, чтобы произошел пожар, сопровождающийся взрывом, стоит только зажечь спичку. Поэтому не следует оставлять открытые сосуды с бензином, керосином.

2. При высокой температуре (выше 1000 °C) без доступа воздуха метан *разлагается* с образованием сажи и водорода:

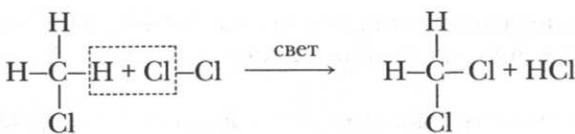


Водород, который получают термическим разложением предельных углеводородов, используется в синтезе аммиака.

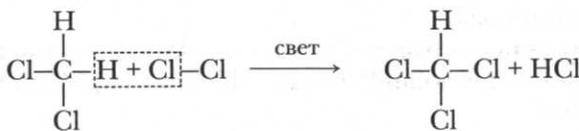
3. На свету метан реагирует с *галогенами* — хлором или бромом. Атомы водорода в молекуле метана постепенно замещаются на атомы галогена. Эта реакция относится к *реакции замещения*. Она характерна для всех предельных углеводородов¹:



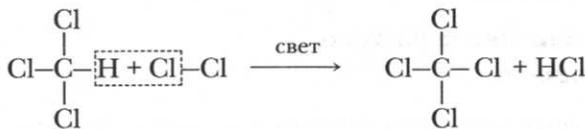
¹ В органической химии в уравнениях химических реакций вместо знака равенства ставится стрелка →, чтобы не спутать его с двойной связью.



дихлорметан
(хлористый
метилен)



трихлорметан
(хлороформ)



тетрахлорметан
(четыреххлорис-
тый углерод)

Приведенные реакции замещения сопровождаются разрывом связей С–Н. Здесь показана схема этой реакции: последовательное замещение атомов водорода атомами хлора; механизм реакции более сложный, и вы будете его изучать в старших классах.

Аналогично галогены взаимодействуют с другими углеводородами, образуя **галогенопроизводные**.

Рассматриваемая реакция замещения называется **реакцией галогенирова-
ния (фторирования, хлорирования, бромирования)**.

Все приведенные хлорпроизводные метана находят широкое применение. Хлористый метил (хлорметан) является хорошим растворителем. Дихлорметан, трихлорметан используются в медицине. Четыреххлористый углерод, тяжелая жидкость ($t_{\text{кип}} = +76,5^{\circ}\text{C}$), используется в качестве растворителя, а также при тушении пожаров.

Основные понятия. Алканы • Общая характеристика алканов • Реакция замещения • Реакция галогенирования • Галогенопроизводные

Вопросы и задания

- 1. Составьте молекулярные формулы алканов, в молекулах которых содержится: а) 7 атомов углерода; б) 9 атомов углерода; в) 22 атома водорода. Образуйте от них радикалы.
- 2. Выведите общую формулу радикалов. Чем отличаются радикалы от химических соединений?

- 3. Напишите уравнение реакции горения пропана. Расставьте коэффициенты и докажите, что эта реакция окислительно-восстановительная.
- 4. Какие химические свойства можно предположить у этана? Запишите уравнения химических реакций.
- 5. Какие вещества можно получить из метана? Где они применяются?
- 6. Объясните, почему четыреххлористый углерод не горит и используется при тушении пожаров.
- 7. Какой объем воздуха потребуется, чтобы сжечь 1 м³ природного газа (н. у.), имеющего следующий состав: 90 % метана, 5 % этана, 3 % пропана, 2 % азота?

Практическая работа № 4

Определение качественного состава органического вещества

Цель работы: научиться опытным путем определять или подтверждать качественный состав органических веществ.

Последовательность выполнения работы

Для работы в качестве органического вещества возьмите вазелин или смесь парафина и нескольких капель керосина.

1. Соберите прибор, как показано на рисунке 68.
2. На дно пробирки поместите 0,5 см³ вазелина или две капли керосина (с помощью пипетки). Смешайте стеклянной палочкой вазелин с оксидом меди (II), которого надо взять по объему примерно в три раза больше, чем вазелина.

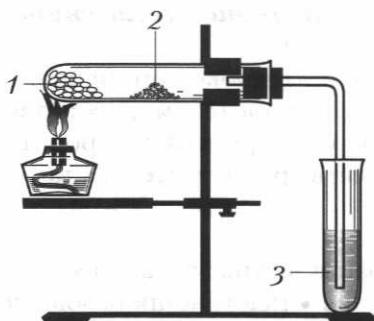


Рис. 68. Прибор для обнаружения углерода и водорода в органических веществах:
1 – оксид меди (II) с вазелином;
2 – сульфат меди (II);
3 – известковая вода

3. На внутреннюю стенку пробирки, ближе к отверстию, поместите с помощью тонкого шпателя или лучинки безводный сульфат меди (II) – порошок белого цвета.

4. В пробирку-приемник налейте прозрачный раствор известковой воды и опустите в нее газоотводную трубку.

5. Прогрейте сначала всю пробирку, затем дно пробирки. Отмечайте признаки реакций, происходящих: а) со смесью вазелина и оксида меди (II); б) с белым порошком сульфата меди (II); в) с известковой водой.

6. Составьте необходимые уравнения химических реакций и объясните, какова роль оксида меди (II), сульфата меди (II) и известковой воды.

7. Оформите отчет о проделанной работе в форме таблицы.

§ 39. Непредельные углеводороды этиленового ряда (алкены)

? Вспомните, что такое гомологический ряд, чем отличаются гомологи от изомеров. Напишите молекулярные формулы двух-трех гомологов этана.

По международной номенклатуре непредельные углеводороды этиленового ряда называются **алкенами**.

Простейшим представителем алканов является этилен C_2H_4 . Как и метан, этилен начинает **гомологический ряд алканов** (табл. 27).

Таблица 27. Гомологический ряд алканов

Алкан	Молекулярная формула	Структурная формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
Этилен (этен)	C_2H_4	$H_2C=CH_2$	-169,1	-103,7
Пропилен (пропен)	C_3H_6	$H_2C=CH-CH_3$	-185,2	-47,7
Бутилен (бутен)	C_4H_8	$H_2C=CH-CH_2-CH_3$	-185,3	-6,2
Амилен (пентен) и т. д.	C_5H_{10}	$H_2C=CH-(CH_2)_2-CH_3$	-165,2	+30,1

Алканы имеют одну двойную связь и отличаются по составу от соответствующих предельных углеводородов на два атома водорода. Нетрудно вывести **общую формулу алканов: C_nH_{2n}** .

По международной номенклатуре названия этиленовых углеводородов (алканов) отличаются от названий соответствующих предельных углеводородов суффиксом **-ен**.

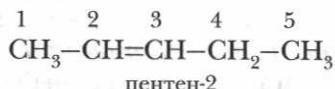
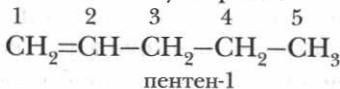
C_2H_6 – этан

C_2H_4 – этен

C_3H_8 – пропан

C_3H_6 – пропен

Правило составления индивидуального названия углеводорода остается прежним: сначала выбирают длинную углеродную цепь с двойной связью и нумеруют атомы углерода, начиная с того конца, к которому ближе двойная связь. Положение двойной связи обозначают в конце названия углеводорода номером того атома углерода, от которого она начинается.



Рассмотрим свойства простейшего алкена — **этилена**.

Физические свойства этилена. Это газ без цвета, с очень слабым сладковатым запахом, немного легче воздуха, мало растворим в воде.

Химические свойства алкенов

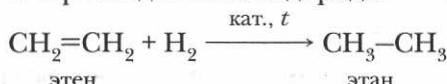
1. Алкены, как и алканы, *горят*, при этом выделяется большое количество теплоты:



Этилен горит светящимся пламенем. Почему?

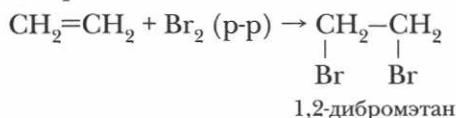
Алкены — химически активные вещества. Они легко вступают в *реакции присоединения* за счет разрыва π -связи.

2. Присоединение водорода:



Эта реакция называется *реакцией гидрирования* или *гидрогенизации*.

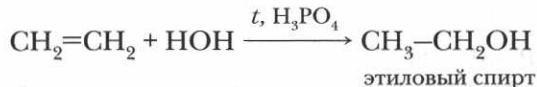
3. Присоединение галогенов:



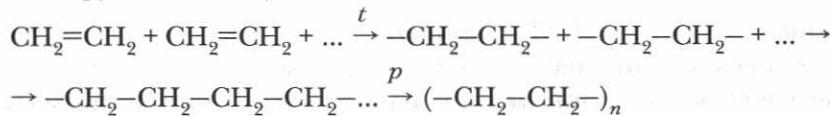
Реакция присоединения брома является *качественной реакцией на алкены* и на другие непредельные углеводороды: происходит обесцвечивание красно-буровой окраски бромной воды.

Второй реагент на непредельные углеводороды — раствор перманганата калия KMnO_4 . Его малиновая окраска обесцвечивается от действия этилена.

4. Присоединение воды — *реакция гидратации*. В качестве катализатора берется фосфорная кислота на твердом носителе:



5. **Реакция полимеризации** — процесс соединения одинаковых молекул в более крупные молекулы:



или в сокращенной форме: $n \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$
полиэтилен

Продукт этой реакции — **полимер** (от греч. *polys* — «многочисленный»), *n* — **степень полимеризации**, а исходное вещество — **мономер** (от греч. *monos* — «один», «единственный»). Полимеры — вещества, имеющие большую

относительную молекулярную массу. Рассмотрите, как влияет степень полимеризации на физические свойства полимеров (табл. 28).

Таблица 28. Зависимость свойств полиэтилена от степени полимеризации и его применение

Степень полимеризации, <i>n</i>	Агрегатное состояние	Применение
20	Жидкость	Смазочная жидкость
1500–2000	Твердый, но гибкий пластический материал	Пленки, посуда, эластичные трубы
5000–6000	Твердый, жесткий	Литые изделия, жесткие трубы, прочные нити

Молекулы полимеров называются макромолекулами (от греч. *makros* – «большой», «длинный»). Они построены из одинаковых, много раз повторяющихся групп атомов – элементарных звеньев. В полиэтилене **элементарное звено** – $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$. Полиэтилен – прозрачное вещество, жирное на ощупь, плохо проводит тепло и электрический ток. Полиэтилен не взаимодействует ни с кислотами, ни с щелочами. На него не действуют окислители. В связи с химической стойкостью полиэтилен нашел широкое применение в экономике страны и в быту. Из него изготавливают трубы большого диаметра, пластиковые бутылки, канистры, пленку, упаковочный материал.

Вывод

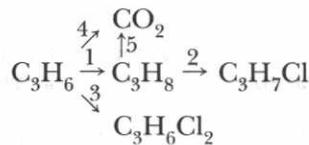
Для алканов наиболее характерна реакция замещения, для алкенов – реакция присоединения.

Основные понятия. Алканы • Общая формула алканов • Номенклатура алканов • Реакции присоединения (гидрирования, гидратации, полимеризации) • Качественные реакции на алкены • Полимер • Мономер • Степень полимеризации • Элементарное звено

Вопросы и задания

- 1. Напишите формулы алканов и алкенов, образованных четырьмя атомами углерода. В каком из них наибольшая массовая доля углерода?
- 2. Составьте молекулярные формулы алкенов, в молекулах которых содержится: а) 8 атомов углерода; б) 9 атомов углерода; в) 12 атомов водорода.
- 3. Какие из перечисленных ниже соединений являются изомерами, а какие – гомологами? Дайте им названия.
 - а) $\text{CH}_3-\text{CHCH}-\text{CH}_3$
 - б) $\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - в) $\text{CH}_3-\text{CHCH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - г) CH_2CH_2

4. Как можно очистить метан от примесей этилена? Запишите уравнение химической реакции.
- 5. Газ тетрафторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ вступает в реакцию полимеризации и образует полимер – тефлон, очень стойкий к действию концентрированных кислот и сильных окислителей. Запишите уравнение реакции получения тефлона.
6. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



§ 40. Непредельные углеводороды ацетиленового ряда (алкины)

? Повторите понятия: гомологи, изомеры. Запишите формулы гомологов бутена.

По международной номенклатуре непредельные углеводороды ацетиленового ряда называются **алкинами**. Простейшим представителем алкинов является ацетилен: $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Он начинает *гомологический ряд* (табл. 29).

Таблица 29. Гомологический ряд алкинов

Алкин	Молекулярная формула	Структурная формула	Температура кипения, °С
Этин (ацетилен)	C_2H_2	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-84
Пропин	C_3H_4	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	-24
Бутин	C_4H_6	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$	8
и т. д.			

Молекулы алкинов содержат тройную связь. Их состав отвечает **общей формуле** $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

По международной номенклатуре названия алкинов отличаются от названий соответствующих алканов суффиксом **-ин**.

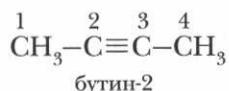
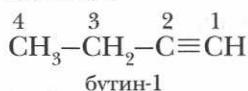
C_2H_6 – этан

C_2H_2 – этин (ацетилен)

C_3H_8 – пропан

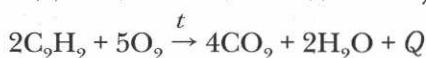
C_3H_4 – пропин

Правило составления индивидуального названия алкина такое же, что и у алкенов.



Свойства алкинов. Рассмотрим свойства алкинов на примере ацетилена. Ацетилен — бесцветный газ, немного легче воздуха, плохо растворим в воде.

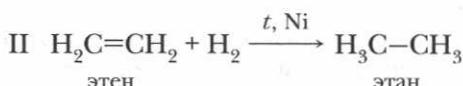
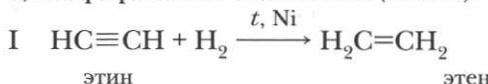
1. Для ацетилена, как и для всех углеводородов, характерна реакция горения:



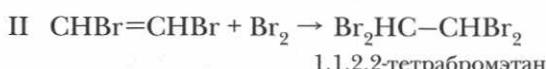
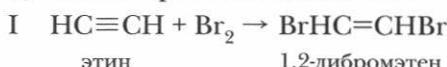
Смесь ацетилена с воздухом взрывоопасна. При горении ацетилена выделяется большое количество теплоты. Это свойство используется при газовой сварке и резке металлов.

2. Алкины, как и алкены, за счет разрыва π -связей вступают в **реакцию присоединения**, которая идет в две ступени:

а) гидрирование ацетилена (этина):



б) галогенирование ацетилена:



Ацетилен, как и этилен, обесцвечивает бромную воду. Эта реакция присоединения используется для обнаружения непредельных углеводородов.

Ацетилен также обесцвечивает раствор перманганата калия. Это еще одна **качественная реакция на алкины**.

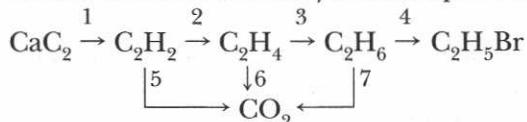
Разнообразные химические свойства ацетилена обусловливают его широкое применение в органическом синтезе. Он используется в производстве синтетического каучука и пластмасс.

Основные понятия. Алкины • Гомологический ряд алкинов • Общая формула алкинов • Реакция присоединения • Качественные реакции на алкины

Вопросы и задания

- 1. Составьте молекулярные формулы алкинов, в молекулах которых содержится: а) 5 атомов углерода; б) 7 атомов углерода; в) 8 атомов углерода.

- 2. Ниже приведены формулы некоторых веществ:
 C_2H_4 ; C_3H_6 ; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; CH_4O ; C_3H_4 ; C_4H_{10} ; C_5H_{10} ; C_4H_6 .
 Выберите из них те, которые соответствуют алкинам. Составьте их структурные формулы, дайте им названия.
- 3. Определите относительную плотность ацетилена и метана по воздуху. Можно ли собирать ацетилен способом вытеснения воздуха?
- 4. Почему ацетилен горит сильнокоптящим пламенем, а метан в тех же условиях — голубым? Ответ объясните уравнениями химических реакций.
- 5. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих схеме. Укажите типы и условия протекания.



- 6. Ацетилен можно получить реакцией взаимодействия карбida кальция с водой:

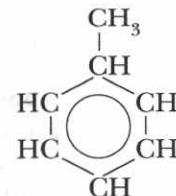
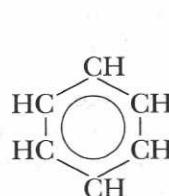
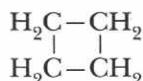
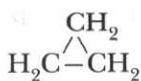
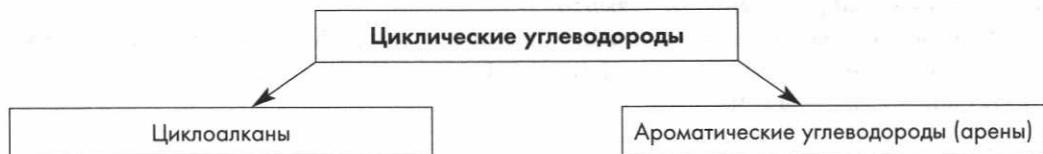


Из 1 кг технического карбida кальция в реакции с водой получили 300 л ацетиlena (н. у.). Вычислите массовую долю примеси (в %) в этом образце карбida кальция.

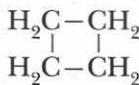
§41*. Циклические углеводороды

? Какие углеводороды называются циклическими? Приведите примеры.

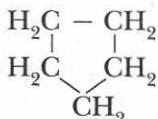
Циклические углеводороды имеют замкнутое строение. Они подразделяются на **циклоалканы** и **ароматические углеводороды (арены)**.



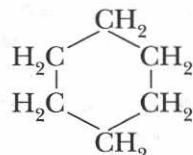
Циклоалканы встречаются в нефти, поэтому их называют еще **наftenами**. Названия циклоалканов образуются добавлением приставки **цикло-** к названию соответствующего алкана.



Циклобутан



цикlopентан



циклогексан

Задание. Выведите общую формулу циклоалканов.

По физическим свойствам циклоалканы напоминают предельные углеводороды. Однако они имеют более высокие температуры кипения и плавления, чем соответствующие предельные углеводороды. Циклоалканы химически малоактивны, их свойства схожи с предельными углеводородами.

Из циклоалканов практическое значение имеют циклогексан, метилциклогексан. При ароматизации бензина они превращаются в ароматические углеводороды — бензол и толуол.

Родоначальником ароматических углеводородов является бензол C_6H_6 . Это легко-кипящая бесцветная жидкость, нерастворимая в воде. Имеет специфический запах.

Бензол широко используется в органическом синтезе для производства лекарств, красителей, пластмасс, ядохимикатов. Получают бензол из нефти.

Основные понятия. Циклоалканы • Нафтены • Ароматические углеводороды (арены)

Природные источники углеводородов.

Нефть. Нефтепродукты

(Дополнительный материал к § 39–41)

Природными источниками углеводородов — ценнейшего сырья для современного органического синтеза — являются природный и попутный нефтяные газы, нефть, каменный уголь. Более 90 % углеводородов, добываемых из природных источников, сжигается в топках тепловых электростанций, двигателях внутреннего сгорания. Это большое расточительство. Еще в прошлом веке Д.И. Менделеев говорил: «Нефть — не топливо. Топить можно и ассигнациями». Природные углеводороды — ценнное сырье для химической промышленности.

Подробно мы рассмотрим один из важнейших источников углеводородов — нефть.

Физические свойства. Нефть — маслянистая жидкость от светло-бурого до почти черного цвета с характерным запахом. Она немного легче воды ($\rho = 0,73\text{--}0,97 \text{ г}/\text{см}^3$) и практически в ней не растворяется.

Нефть — это сложная смесь различных углеводородов, в основном жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Поэтому нефть не имеет постоянной температуры кипения. Состав нефтей неодинаков, соотношение углеводородов в нефтях различно и зависит от месторождения. Например, бакинская нефть богата циклоалканами, грозденская — предельными углеводородами. Кроме углеводородов нефть содержит органические соединения, в составе которых находятся кислород, сера, азот.

Нефтепродукты и их применение. Сырая нефть обычно не применяется. Она широко используется как источник химического сырья. Из нее получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств, взрывчатых веществ, ядохимикатов и т. п. Для получения ценных продуктов на нефтеперерабатывающих заводах нефть подвергают переработке. Сначала производят первичную переработку нефти, **перегонку**. Она основана на физическом свойстве углеводородов нефти — разной температуре кипения. Нефть разделяют на отдельные фракции.

При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты (табл. 30).

Таблица 30. Продукты перегонки нефти

Фракция нефти	Состав	$t_{\text{кип}}$, °C	Применение
Бензин	C_5-C_{11}	40–200 °C	Авиационное и автомобильное топливо, хороший растворитель
Лигроин	C_8-C_{14}	150–250 °C	Горючее для тракторов, растворитель в лакокрасочной промышленности, большое количество лигрина перерабатывают в бензин
Керосин	$C_{12}-C_{18}$	180–300 °C	Горючее для тракторов, реактивных самолетов, ракет
Газойль (соляровое масло)	Тяжелые углеводороды	Выше 300 °C	Дизельное топливо

После отгонки из нефти светлых нефтепродуктов остается вязкая черная жидкость — мазут. Мазут также является ценным нефтепродуктом (он представляет собой смесь углеводородов с большим числом атомов углерода). Мазут применяют и в качестве жидкого топлива в котельных установках. Его также подвергают дополнительной переработке: перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение углеводородов) и выделяют смазочные масла: веретенное, машинное, цилиндровое и др. Из мазута некоторых сортов нефти получают вазелин и паракин.

Мазут подвергают также химической переработке и получают дополнительное количество бензина.

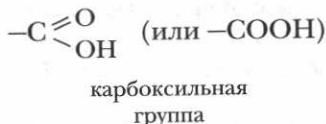
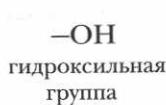
После отгонки мазута остается нелетучая темная масса — гудрон, который применяется в производстве асфальта.

При перегонке нефти получают от 5 до 20% бензина. Это количество не может удовлетворить все возрастающий спрос на него. Выход бензина можно увеличить, подвергнув химической переработке тяжелые углеводороды, например мазут или газойлевые фракции. При высокой температуре происходит расщепление углеводородов с длинной цепью на углеводороды с меньшей относительной молекулярной массой. Этот процесс получил название **кrekинг-процесс** (от английского *cracking* — «расщепление»). Наряду с предельными углеводородами при этом образуются непредельные. Крекинг-процесс был разработан русским инженером В.Г. Шуховым в 1891 г. При крекинге выход бензина может достичь 65–70%.

§ 42. Спирты

До настоящего времени мы изучали простейшие органические соединения — углеводороды. В молекулах углеводородов атомы водорода могут замещаться на атомы других элементов или на группы атомов. Эти группы атомов придают соединению определенные свойства и называются **функциональными группами**.

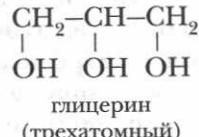
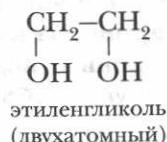
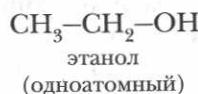
Мы рассмотрим органические соединения со следующими функциональными группами, в которые входят атомы кислорода.



Их называют **кислородсодержащими органическими соединениями**.

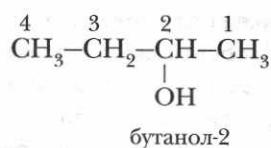
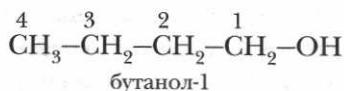
Спирты — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу. Гидроксильная группа $-\text{OH}$ является **функциональной группой спиртов**, которая определяет их свойства.

Спирты по количеству OH-групп подразделяются на одноатомные и многоатомные:



Предельные одноатомные спирты. Рассмотрим предельные одноатомные спирты, общая формула которых $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, или $\text{R}-\text{OH}$, где R — предельный радикал ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

По международной номенклатуре названия спиртов производят от названий соответствующих углеводородов, прибавляя суффикс **-ол**, в случае необходимости указывают номер атома углерода, с которым связана группа $-\text{OH}$.



По рациональной номенклатуре – от названий соответствующих радикалов – метиловый спирт CH_3OH и др. (табл. 31).

Таблица 31. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

Предельный углеводород		Предельный одноатомный спирт	
формула	название	формула	название по рациональной и международной номенклатуре
CH_4	Метан	CH_3OH	Метиловый спирт, метанол
C_2H_6	Этан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этиловый спирт, этанол
C_3H_8 и т. д.	Пропан	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Пропиловый спирт, пропанол

? Какое влияние оказывают предельные одноатомные спирты на человеческий организм?

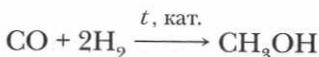
От чего зависят общие свойства спиртов?

Широкое распространение получили первые представители гомологического ряда спиртов – **метиловый** (**метанол**) и **этиловый** (**этанол**) спирты.

Физические свойства. **Метанол** CH_3OH – бесцветная жидкость со своеобразным запахом, хорошо растворяется в воде, кипит при температуре $67,7^\circ\text{C}$. **Этанол** – бесцветная жидкость со своеобразным запахом, легче воды (плотность $0,78\text{ g/cm}^3$), смешивается с водой (в любых соотношениях), кипит при температуре $+78^\circ\text{C}$.

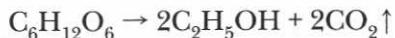
Спирты токсичны. Метанол – это яд! Употребление даже небольшого количества этого вещества приводит к потере зрения и к смерти. Этанол быстро всасывается в кровь и возбуждающее действует на организм человека. Неумеренное употребление этанола может привести к смертельному исходу.

Метанол CH_3OH широко используется в органическом синтезе. Его получают из синтез-газа:

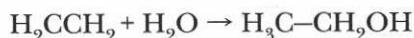


Наиболее широкое применение находит **этанол** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Его используют как растворитель и как сырье в органическом синтезе, в фармацевтической

промышленности и медицине, а также как горючее. Этанол образуется при спиртовом брожении глюкозы в присутствии дрожжей:



Так получают пищевой спирт. Для технических целей этиловый спирт получают реакцией гидратации этилена при нагревании и повышенном давлении с участием катализатора:



Рассмотрим химические свойства спиртов на примере этанола.

Химические свойства

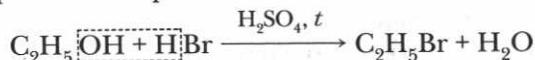
1. Спирт, как и многие органические вещества, *горит* с образованием углекислого газа и воды:



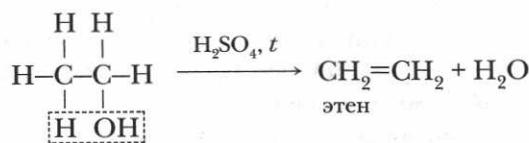
Этиловый спирт горит бледно-голубым пламенем, выделяя большое количество теплоты.

2. Химические свойства спиртов определяются свойствами функциональной группы $-\text{OH}$:

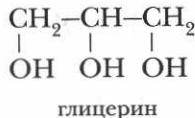
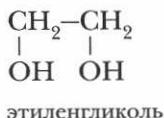
а) если нагреть этиловый спирт со смесью концентрированной серной кислоты и бромида калия или натрия, то через некоторое время мы увидим образование бромэтана — тяжелой жидкости с запахом горького миндаля:



б) при сильном нагревании спирта с концентрированной серной кислотой происходит отщепление молекулы воды от одной молекулы спирта и образуется непредельный углеводород (вспомните, как вы получали этилен в лаборатории):



Многоатомные спирты — это спирты, содержащие в молекуле несколько гидроксильных групп. Их простейшими представителями являются этиленгликоль и глицерин:



Этиленгликоль — бесцветная сиропообразная жидкость, сладкая на вкус, хорошо растворимая в воде. Ядовит. Водные растворы этиленгликоля используют в качестве антифризов — жидкостей, замерзающих при низкой температуре.

Например, раствор, содержащий 60 % этиленгликоля, замерзает при -49°C . Антифриз добавляют для охлаждения двигателей внутреннего сгорания в зимний период.

Глицерин — вязкая, бесцветная, сладкая на вкус жидкость. Хорошо растворим в воде, нетоксичен. Широко используется в косметической, медицинской и фармацевтической промышленности (кремы, шампуни, мази), в кожевенном производстве (для предохранения кожи от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности).

Многоатомные спирты вступают во все реакции, характерные для одноатомных спиртов. Присутствие нескольких гидроксильных групп в составе многоатомных спиртов придает им *слабые кислотные свойства*. В отличие от одноатомных спиртов они взаимодействуют с гидроксидами металлов. При взаимодействии многоатомного спирта с гидроксидом меди (II) в щелочной среде образуется темно-синий раствор (гликолят меди и глицерат меди). Эта реакция является *качественной реакцией на многоатомные спирты*.



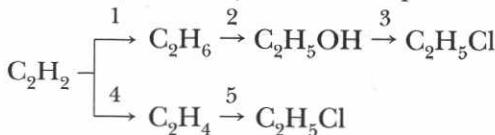
Лабораторный опыт. Качественная реакция на многоатомные спирты. К 2 мл раствора щелочи добавьте несколько капель раствора сульфата меди (II). К образовавшемуся осадку прилейте глицерин и смесь взболтайте. Что наблюдаете? Отметьте признаки химической реакции.

Основные понятия. Функциональная группа спиртов • Метанол

- Этанол • Многоатомные спирты (этиленгликоль, глицерин)
- Качественная реакция на многоатомные спирты

Вопросы и задания

- ▲ 1. Чем опасен для организма человека этиловый спирт?
- 2. В отличие от растворов щелочей предельные одноатомные спирты, в состав которых входит гидроксильная группа, не изменяют окраски индикаторов. Какой можно сделать вывод?
- 3. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать метанол: водород, вода, бром, бромоводород, кислород, серная кислота? Напишите уравнения реакций.
- 4. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих схеме, и укажите условия их протекания:

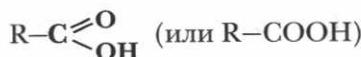


- 5. Напишите формулы двух гомологов глицерина.
- 6. Как химическим способом отличить этиленгликоль от метанола или этанола?

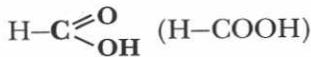
§ 43. Предельные одноосновные карбоновые кислоты

? Вспомните, какие вещества называются кислотами.
Чем обусловлены общие свойства кислот?

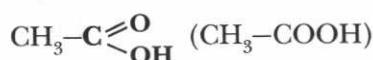
Предельные одноосновные карбоновые кислоты – органические вещества, молекулы которых содержат одну **карбоксильную группу** ($-\text{COOH}$), соединенную с предельным углеводородным радикалом. У муравьиной кислоты вместо углеводородного радикала атом водорода.



общая формула



муравьиная кислота



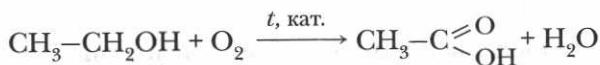
уксусная кислота



пропионовая кислота

Нахождение в природе. Многие карбоновые кислоты в свободном виде встречаются в растительных и животных организмах. Например, муравьиная кислота содержится в выделениях муравьев, в крапиве, хвое ели. При скисании виноградного вина, фруктовых соков образуется уксусная кислота. Масляная кислота образуется в прогорклом сливочном масле.

Получение. Карбоновые кислоты получают окислением спиртов:



Физические свойства. Первые представители гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот (нижние кислоты) являются хорошо растворимыми жидкостями (муравьиная, уксусная, пропионовая), с характерным резким запахом (табл. 32). Карбоновые кислоты (высшие) – стеариновая, пальмитиновая – твердые вещества, нерастворимые в воде.

Химические свойства. Свойства карбоновых кислот обусловлены наличием ионов водорода H^+ . В водной среде карбоновые кислоты, подобно минеральным кислотам, диссоциируют на ионы:



хотя они являются слабыми электролитами.

Карбоновые кислоты вступают во все реакции, характерные для неорганических кислот.

1. Взаимодействие с *активными металлами* (соли уксусной кислоты называют ацетатами):

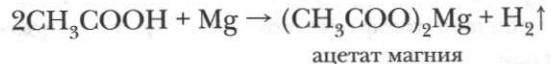
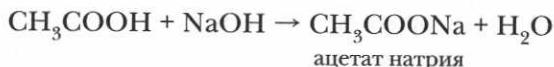


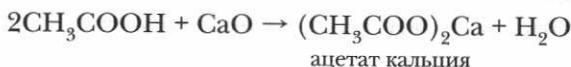
Таблица 32. Гомологический ряд предельных одноосновных карбоновых кислот

Названия кислот		Структурная формула	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
рациональные	по международной номенклатуре			
Муравьиная	Метановая	H—COOH	+8,6	100,8
Уксусная	Этановая	CH ₃ —COOH	+16,7	118,5
Пропионовая	Пропановая	CH ₃ —CH ₂ —COOH	-22	141,1
Масляная	Бутановая	CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —COOH	-47	163,5
.....
Пальмитиновая		C ₁₅ H ₃₁ —COOH	+63	271,5
Стеариновая		C ₁₇ H ₃₃ —COOH	+70	285,0

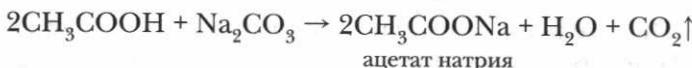
2. Взаимодействие со щелочами:



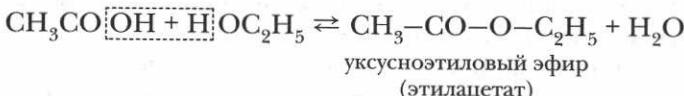
3. Взаимодействие с основными оксидами:



4. Взаимодействие с солями, образованными слабыми кислотами:



5. Взаимодействие со спиртами:



Реакция между кислотой и спиртом с образованием **сложного эфира** называется **реакцией этерификации**. Название произошло от латинского слова *aether* – «эфир».

Реакция этерификации обратима. Обратная реакция – взаимодействие эфира с водой – называется **гидролизом**.

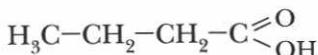
- Сложные эфиры содержатся в растениях, придают аромат цветам, плодам, ягодам. В промышленности сложные эфиры получают химическим путем в виде фруктовых эссенций. Их используют в производстве фруктовой воды, духов и одеколонов, а также в качестве растворителей.

Самая распространенная из карбоновых кислот — *уксусная*. Ее физические свойства вам хорошо знакомы. В каждом доме имеется столовый уксус. Это 9%-ный раствор уксусной кислоты. Концентрированная уксусная кислота (80–90 %) называется уксусной эссенцией. Безводная уксусная кислота при охлаждении превращается в бесцветные прозрачные кристаллы. Это ледяная уксусная кислота. **Помните, что уксусная кислота вызывает серьезные ожоги, поэтому будьте аккуратны при ее использовании!** Уксусная кислота широко используется при консервировании и мариновании овощей и фруктов, а также применяется для производства ацетатного волокна, душистых веществ и в качестве растворителя.

Основные понятия. Функциональная группа органических кислот — карбоксильная группа • Реакция этерификации • Сложные эфиры

Вопросы и задания

- 1. Составьте формулы двух гомологов масляной кислоты:



- 2. Напишите уравнения химических реакций, соответствующие схеме:



- 3. Составьте уравнения химических реакций муравьиной кислоты: а) с кальцием; б) с гидроксидом калия; в) с карбонатом калия; г) с этиловым спиртом.
- 4. Вычислите массу и количество вещества образующейся соли, если для реакции взято 0,2 моль магния и 0,2 моль муравьиной кислоты.
- 5. Запишите уравнения химических реакций получения следующих эфиров: а) муравьинометилового эфира, б) масляноэтилового эфира, в) маслянобутилового эфира.

§ 44. Жиры

Здесь мы рассмотрим лишь общие сведения о биологически важных органических веществах. Подробнее вы будете изучать эти вещества в старших классах.

Для большинства жителей нашей планеты существует проблема правильно го питания. Важнейшие составные части пищевого рациона человека и животных — жиры, углеводы и белки. Пища дает нам все исходные вещества, необходимые, чтобы организм жил и нормально функционировал (рис. 69).

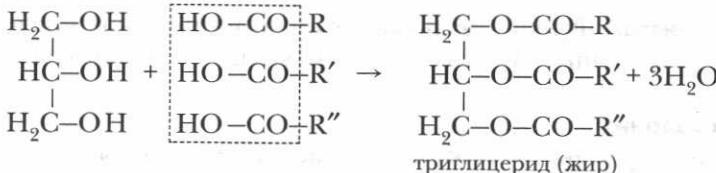
Жиры являются одним из основных продуктов питания. Средняя суточная норма жира для человека составляет 60–70 г. Жиры содержатся в мясе, рыбе,



Рис 69. Пищевой рацион человека

молочных продуктах, семенах, плодах. Жиры в отличие от углеводов и белков обладают наибольшим запасом энергии: 1 г жира дает 37,7 кДж энергии, примерно в 2 раза больше, чем 1 г углеводов или белков.

Жиры с химической точки зрения – это сложные эфиры, образованные высшими карбоновыми кислотами и трехатомным спиртом (глицерином). Жиры называются **глицеридами**:



Здесь R, R', R'' – углеводородные радикалы. Они могут быть разными или одинаковыми.

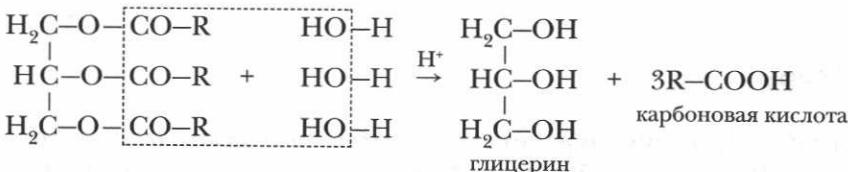
Жиры бывают твердыми и жидкими. Они очень плохо растворяются в воде и хорошо растворяются в органических растворителях.

Твердые жиры (свиной, говяжий, бараний) содержат радикалы предельных карбоновых кислот – стеариновой, пальмитиновой. **Жидкие жиры** – растительные масла (подсолнечное, кукурузное, льняное, оливковое и т. д.) – содержат радикалы непредельных карбоновых кислот.

Температура плавления жиров зависит от остатков карбоновых кислот, которые входят в состав жиров: чем больше их относительная молекулярная масса, тем выше температура плавления.

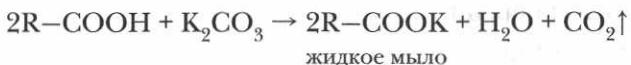
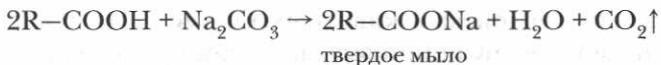
? Вспомните, какие реакции называются реакциями этерификации и гидролизом.

Главное химическое свойство жиров – **гидролиз (омыление)**:



Эта реакция используется для получения **мыла** – солей высших карбоновых кислот¹ (например, стеариновой) и щелочных металлов. Причем натриевые соли образуют твердые мыла, а калиевые – жидкые мыла:

¹ К высшим карбоновым кислотам относятся кислоты с числом атомов углерода в радикале больше десяти.



Жиры способны окисляться до оксида углерода (IV) и воды. Этим объясняется способность некоторых животных, откладывавших жир в запас, обходиться без воды довольно долго: верблюды могут обходиться без воды 10–12 дней, медведи в спячке не пьют воду более двух месяцев.

Основные понятия. Твердые и жидкые жиры — глицериды • Гидролиз жиров • Омыление • Мыло

Вопросы и задания

- 1. Чем отличается по составу твердый жир от жидкого?
- 2. Составьте уравнение реакции этерификации глицерина и стеариновой кислоты, дайте название продукту реакции.
- 3. Если к раствору мыла прибавить 2–3 капли фенолфталеина, как изменится раствор? Объясните, что произошло.

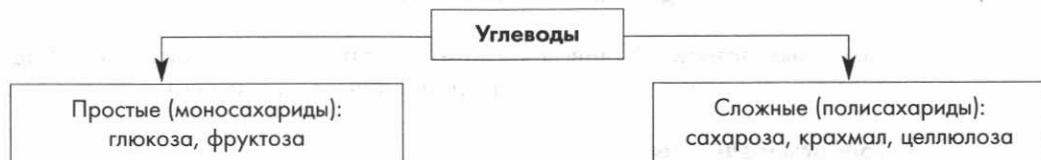
§ 45. Углеводы

? На уроках биологии вы узнали, что такое фотосинтез. Вспомните, в чем его сущность и какое он имеет значение.
Какова биологическая роль углеводов?

Углеводы, как и жиры, играют роль источника энергии, необходимой для жизнедеятельности организма. Название «углеводы» связано с их составом. Молекулы углеводов содержат углерод, водород и кислород, причем водород и кислород находятся в таком же соотношении, как и в воде.

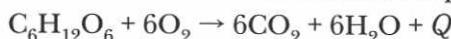
Общая формула углеводов — $\text{C}_m(\text{H}_2\text{O})_n$.

Позже были выделены углеводы, не отвечающие этой формуле, но исторически сложившееся название осталось. Углеводы подразделяются на простые (**моносахариды**) и сложные (**полисахариды**):



Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся в воде, сладкое на вкус. Она содержится в плодах, корнях, листьях, цветах. Особенно много глюкозы в спелых ягодах и фруктах.

Глюкоза присутствует в крови человека и животных. Она всасывается из кишечника в кровь и разносится по всему организму, при этом происходит окисление глюкозы с освобождением энергии:



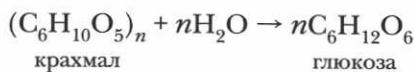
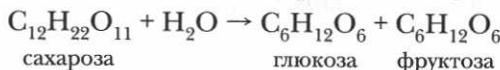
Избыток глюкозы запасается в клетках печени и мышц в виде гликогена. В период интенсивной работы мышц расщепление гликогена усиливается, снова образуется глюкоза.

Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (свекловичный или тростниковый сахар) – бесцветное кристаллическое вещество, как и глюкоза, хорошо растворяющееся в воде, сладкое на вкус.

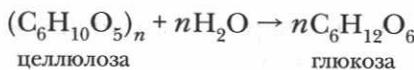
Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – белый порошок, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде набухает и образуется крахмальный клейстер.

Крахмал содержится в растительных организмах: клубни картофеля содержат около 20 % крахмала, зерна пшеницы и кукурузы – 70 %, риса – 80 %. Крахмал – ценное питательное вещество.

В организме под действием ферментов (биологических катализаторов) сахароза и крахмал подвергаются *гидролизу* с образованием глюкозы:



Целлюлоза – волокнистое вещество, нерастворимое ни в воде, ни в обычных органических растворителях. Как и крахмал, целлюлоза подвергается гидролизу:



■ Кроме *энергетической*, углеводы выполняют и «*строительную*» функцию. Например, из целлюлозы состоят стеки растительных клеток. Целлюлоза (полисахарид) $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – клетчатка – основное вещество растительных клеток. Волокна хлопка содержат до 98 % целлюлозы, волокна льна, конопли состоят почти целиком из целлюлозы; в древесине от 50 до 70 % целлюлозы. Очищенная вата (полученная из хлопка), фильтровальная бумага представляют собой чистую целлюлозу.

Основные понятия. Углеводы (моносахариды, полисахариды) • Гидролиз • Энергетическая и «строительная» функции углеводов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие вещества относятся к углеводам? Приведите примеры углеводов.
- 2. Какой объем углекислого газа (н. у.) образуется при окислении 1,5 моль глюкозы?

- 3. Приведите пример известного вам органического вещества, отвечающего общей формуле углеводов, но им не являющегося.
- 4. Осуществите предлагаемый ряд превращений и укажите их условия:
 $(C_6H_{10}O_5)n \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6$
- * 5. Вспомните, в чем сущность и значение фотосинтеза. Дайте объяснение и приведите схему этого процесса.

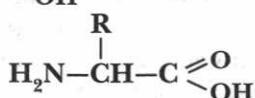
§ 46. Белки

? Какова биологическая роль белков?
Как практически отличить шерстяную ткань от хлопчатобумажной?

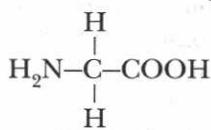
Белки – это высшая химическая форма развития органического мира. Они являются основой всего живого на Земле. Кожа, мышцы, волосы, глаза, ногти, костные ткани, кровь, мозг – это все белки. Кроме того, все ферменты, регулирующие химические процессы в организме, – это тоже белки. Белки – это строительный материал клетки, регуляторы физиологических процессов, они играют защитную роль в организме, т. е. белки многофункциональны.

Белки – это *биополимеры*. Ученые установили, что мономерами в белках являются **аминокислоты**. В состав белков входит более 20 аминокислот.

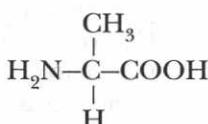
Аминокислоты имеют две функциональные группы: **карбоксильную** $-C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ и **аминогруппу** $-NH_2$. Общая формула аминокислот:



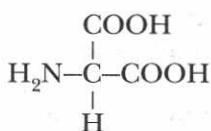
Рассмотрите несколько молекулярных формул аминокислот. Выделите в них функциональные группы:



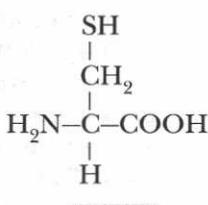
глицин



аланин



аспарагиновая
кислота



цистеин

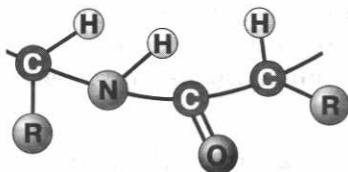
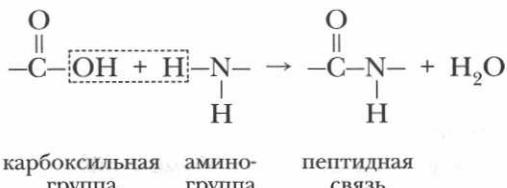


Рис. 70. Первичная структура белка



С помощью пептидных связей аминокислоты образуют белковые молекулы. Рассмотрите схему образования дипептида. Выделите пептидную связь.

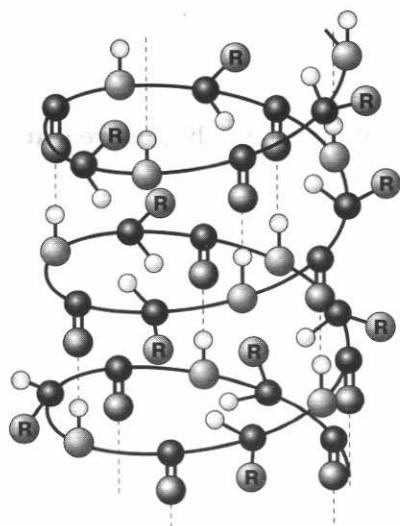
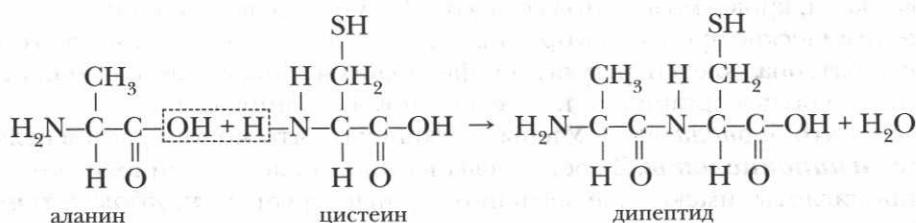


Рис. 71. Вторичная структура белка

Аминокислоты – амфотерные органические соединения: аминогруппа обладает основными свойствами, а карбоксильная группа – кислотными. Аминокислоты взаимодействуют между собой разными функциональными группами (аминогруппа одной аминокислоты присоединяется к карбоксильной группе другой) с образованием **пептидных связей**:

Для каждой молекулы индивидуального белка характерна строгая последовательность остатков аминокислот. Именно порядок чередования аминокислот определяет свойства белка. Стоит одной аминокислоте встать в другой последовательности, как образуется новый белок с новыми свойствами. Поэтому из набора, состоящего из 20 аминокислот, образуется огромное количество индивидуальных белков. Сложность строения белка определяется и его структурой. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белка.

Первичная структура белка (рис. 70) определяется последовательностью чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи. **Вторичная структура** (рис. 71) – форма полипептидной цепи, которая свернута в спираль. **Третичная**

и четвертичной структуры белка имеют очень сложное строение, и мы будем их рассматривать в старших классах.

Свойства белков. Белки бывают жидкые и твердые, растворимые и нерастворимые в воде. Наиболее знаком вам белок куриного яйца. Мы проведем несколько опытов с ним.



Лабораторные опыты

Опыт 1. Осаждение белков. К раствору белка куриного яйца добавьте раствор сульфата аммония до появления осадка, затем прилейте воды и встряхните. Что вы наблюдаете?

Если к раствору белка добавить раствор соли тяжелого металла (например, свинца), то также происходит осаждение белка, причем выпавший осадок в воде не растворяется. Поэтому для организма очень вредны пары тяжелых металлов (ртуть, свинец) и их солей, которые нельзя вывести из организма.

При слабом нагревании белок свертывается. Процессы осаждения и свертывания белка связаны с изменением его пространственной структуры (вторичной, третичной, четвертичной), первичная структура сохраняется. Такой процесс получил название **денатурации белка** (рис. 72).

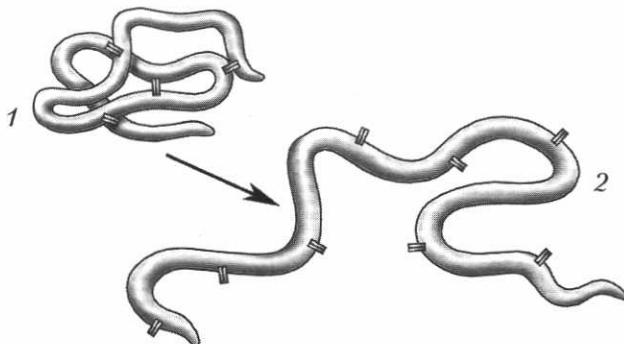


Рис. 72. Денатурация белка:

1 – молекула белка до денатурации; 2 – денатурированный белок

Опыт 2. Обнаружение белков. Подожгите шерстяную нитку. Какой запах вы ощущаете?

При сильном нагревании белка происходит полное разрушение белка, выделяются летучие продукты, имеющие запах жженых перьев. Эта реакция используется для обнаружения белков.

Изучение белков позволяет понять механизмы наследственности, выводить качественные сорта растений, новые виды животных, выяснить природу некоторых заболеваний у человека и животных. Поэтому так важны расшифровка

первичной структуры белка и его синтез. В 1954 г. ученые смогли расшифровать первичную структуру белка инсулина, содержащего 51 аминокислотный остаток, и синтезировать его. В 2000 г. ученые всего мира закончили продолжавшуюся 12 лет работу по расшифровке ДНК человека.

Основные понятия. Аминокислоты • Карбоксильная группа и амино-группа • Пептидная связь • Первичная и вторичная структуры белков • Денатурация

Вопросы и задания

- 1. Что представляют собой белки с химической точки зрения?
- 2. Пользуясь формулами аминокислот, напишите схему образования любого трипептида. Выделите пептидные связи.
- 3. Что такое денатурация белка? Какие изменения происходят при этом в белке?
- 4. Как обнаружить белок?

Раздел III

Металлы

Глава 8

Общие свойства металлов

Уже с древних времен человек знал и применял многие металлы. С развитием науки и техники расширялись знания о структуре и свойствах металлов, о способах их получения и областях применения. Развитию химии металлов и металлургии в значительной степени способствовал тот факт, что металлы в земной коре распространены довольно широко.

Металлы приобрели большое значение в современной технике и быту. *Развитие химии металлов стало важным фактором научно-технического прогресса.*

§ 47. Элементы-металлы. Особенности строения их атомов.

Положение металлов в периодической системе

Д.И. Менделеева

? Какие элементы относят к металлам? Каковы особенности строения их атомов?

Где элементы-металлы расположены в периодической системе?

Характер элемента определяется прежде всего внешними валентными электронами его атомов. Для элементов-металлов характерно небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне (обычно 1–2, реже 3–4). Из 111 известных элементов 87 элементов – металлы, т. е. большинство. Металлы расположены в начале периодов в I–III группах и в четных рядах больших периодов. Период начинается элементами-металлами (за исключением I периода).

Металлические свойства элементов с увеличением порядкового номера в периодах ослабевают. В группах же металлические свойства элементов, наоборот, усиливаются.

Для того чтобы определить, является ли элемент металлом, следует учитывать такие его характеристики:

- число электронов на внешнем энергетическом уровне; обычно оно равно 1–2;
- характер подуровня, который последним заполняется электронами; обычно это s -, d -, f -, реже p -подуровень;

- простые вещества металлы — кристаллические вещества, с особым металлическим блеском, пластиичны, электро- и теплопроводны;
- элементы-металлы образуют кислородные соединения основного характера; газообразных водородных соединений они не образуют;
- атомы элементов-металлов склонны к отдаче электронов, к образованию простых катионов, к проявлению *функций восстановителей* в химических реакциях.

Наиболее характерным свойством атомов металлов является их способность сравнительно легко отдавать внешние электроны и превращаться в положительно заряженные ионы — катионы:



■ Процесс отрыва электронов от атомов металлов — эндотермический, требующий затраты энергии, т. е. **энергии ионизации**. С наименьшей затратой энергии отрывается первый электрон от нейтрального атома. Если на внешнем слое у атома более одного электрона, то для отрыва второго, третьего и т. д. электронов потребуется больше энергии, так как они отрываются уже не от нейтрального атома, а от заряженной частицы. Энергия ионизации — важная характеристика атомов элементов, особенно металлов. Она подчинена периодическим закономерностям: в периоде она возрастает слева направо, в подгруппе, наоборот, уменьшается. (Подробнее об энергии ионизации см. учебник химии для 8 класса.)

Зная важнейшие характеристики металлических элементов, можно дать им разностороннее описание.

Итак, к элементам-металлам относятся: элементы I-II групп, все s- и d-элементы (кроме водорода), а также некоторые p-элементы главных подгрупп III-VII групп (в III группе все элементы, кроме бора, — металлы; в IVA-группе к металлам относятся Ge, Sn, Pb; в VA-группе металлами являются сурьма Sb, висмут Bi; в VIA-группе — полоний Po; в VIIA-группе — астат At).

Если в периодической системе (короткопериодной) провести мысленно диагональ от бериллия к астату, то элементы-металлы займут в ней всю левую нижнюю часть, переходя иногда за диагональную линию. Элементы, расположенные вблизи диагонали, обладают двойственными (амфотерными) свойствами (Be, Al, Ti, Ge, Nb и др.).

Металлы — простые вещества, их строение и свойства

? Опишите внешний вид металлов (медь, алюминий, ртуть).

Сравните агрегатное состояние и физические свойства этих металлов и неметаллов.

Вы знакомы со многими металлами. Все металлы, за исключением ртути, при обычных условиях являются твердыми веществами. Металлы в кристаллическом состоянии обладают общими физическими свойствами: металлическим

блеском, непрозрачностью, пластичностью, хорошей электро- и теплопроводностью. Такими общими свойствами в комплексе не обладают неметаллы, а также химические соединения с ковалентной и ионной связью. Свойства веществ зависят от строения.

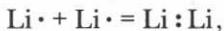
Проблема. Какова химическая связь атомов в металле?

Для решения данной проблемы обратимся к строению атомов металлов. Главной особенностью атомов металлов является наличие у них на внешних энергетических уровнях небольшого числа электронов (один, два, реже три или четыре). Еще меньше на этих уровнях имеется неспаренных электронов, сравнительно слабо связанных с ядром атома и обладающих низкой энергией ионизации. Этих электронов у атома металла явно недостаточно, чтобы с другим атомом образовать прочную связь и достичь устойчивой восьмиэлектронной конфигурации (как в случае образования ковалентной связи).

■ Экспериментально доказано, что в парообразном состоянии некоторые металлы находятся в виде двухатомных ковалентных молекул, например Li_2 . Энергия связи в таких молекулах невелика по сравнению с подобными молекулами неметаллов (у Li_2 она равна 108 кДж/моль, тогда как у H_2 – 438 кДж/моль).

Задание. Составьте схему образования молекулы лития Li_2 , раскройте механизм ее образования.

При образовании общей электронной пары, связывающей атомы лития



не достигается устойчивая структура внешнего слоя. Следовательно, молекулярное состояние для металлов не является энергетически выгодным. Очевидно, что для металлов характерен иной вид химической связи.

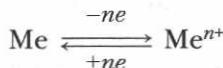
Итак, внешних и особенно неспаренных электронов у атомов металлов явно недостаточно, чтобы образовать устойчивую восьмиэлектронную конфигурацию атома. В этом случае для ее образования требуются электроны множества атомов металлов, которые «сбрасывают» свои неспаренные электроны в общее пользование. Эти электроны оказываются принадлежащими всем участвующим в этом процессе атомам. Между ними устанавливается связь, называемая *металлической*. Ее обеспечивают свободно перемещающиеся в объеме металла электроны, принадлежащие всем атомам, в виде «электронного газа».

Металлическая связь – это химическая связь между атомами металла, осуществляемая посредством общих свободно перемещающихся электронов, принадлежащих всем атомам.

Результатом связывания атомов металлов является образование кристалла металла. Следствием свободного перемещения электронов и являются характерные физические свойства: теплопроводность, электропроводность и др.

Металлическая связь достаточно прочная, у лития ее энергия равна 317 кДж/моль (сравните: энергия ковалентной химической связи у молекулы Li_2 равна 108 кДж/моль).

Атомы металла, «бросившие» валентные электроны, превращаются в положительно заряженные ионы — катионы, которые могут вновь притягивать к себе электроны из электронного газа и превращаться в нейтральные атомы:



Следовательно, система «атом — ион» очень подвижна.

Металлическая связь характерна для типичных металлов в твердом и жидком состояниях, для их сплавов и их интерметаллических соединений, образованных атомами разных металлических элементов.

Основные понятия. Строение атомов металлов • Металлическая связь

Вопросы и задания

- 1. Сравните физические свойства простых веществ: магния и серы.
- 2. Если нагревать кусочек калия, помещенного в хлоркальциевую трубку, через которую пропускают ток чистого водорода, то появляются зеленоватые пары газообразного металла. В каком виде находятся там атомы металла и как они связаны между собой?
- 3. Какая связь называется металлической и как она образуется?
- 4. Каковы особенности металлической связи?
- 5. Укажите сходство и различие ковалентной и металлической связи на примерах соединений атомов калия (молекулярного и твердого).

Кристаллическая структура металлов и ее влияние на свойства веществ

(Дополнительный материал к § 47)



Почему все металлы — кристаллические вещества?

Что такое кристалл и кристаллическая решетка?

Сравните свойства твердых металлов и твердых неметаллов.

Металлы, кроме ртути, при обычных условиях — твердые вещества. Твердые вещества, как правило, имеют кристаллическое строение, но могут находиться и в аморфном состоянии.

Атомы металлов, соединенные между собой металлической связью, образуют твердые простые вещества с металлической решеткой. В узлах металлической решетки расположены положительно заряженные ионы и нейтральные атомы металлов, а межатомное пространство заполняют «свободно» перемещающиеся электроны, осуществляющие химическую связь этих частиц. В металлическом кристалле существует подвижное равновесие в системе атом — катион.

Наличие «свободных» электронов, или «электронного газа», в кристалле металла экспериментально доказано следующими опытами. При резком торможении быстро врашающегося куска металла появляется электрический ток. Он возникает также при резком ускорении движения куска металла.

Свообразие металлической связи и металлической кристаллической решетки обуславливает и объясняет общие физические свойства металлов. Так, особый металлический блеск металлов объясняется способностью их кристаллов хорошо отражать свет (в мелко-раздробленном или высокодисперсном состоянии металлы имеют обычно черный цвет и не блестят). Хорошая электропроводность и теплопроводность металлов объясняется присутствием «свободных» электронов, которые при небольшой разности потенциалов приобретают направленное движение от отрицательного полюса (–) к положительному (+). Высокая пластичность металлов объясняется возможностью пластического сдвига в кристалле под действием какой-либо силы. Свободно перемещающиеся в кристалле электроны обеспечивают «скольжение» отдельных слоев куска металла относительно других и предотвращают разрушение кристалла вследствие разрыва химической связи между его атомами.

Наряду с общими металлы обладают частными и индивидуальными свойствами. Причины различия физических свойств металлов — в различии масс и электронных структур атомов, в разном типе кристаллизации металлов. Все кристаллические металлы имеют металлическую решетку, но разные ее виды, отличающиеся пространственной структурой и плотностью упаковки частиц (рис. 73).

Наиболее распространены три вида кристаллических решеток металлов:

- кубическая объемноцентрированная (по этому типу кристаллизуются Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Fe и др.), плотность упаковки или степень заполнения частицами пространства в ней 68 %;

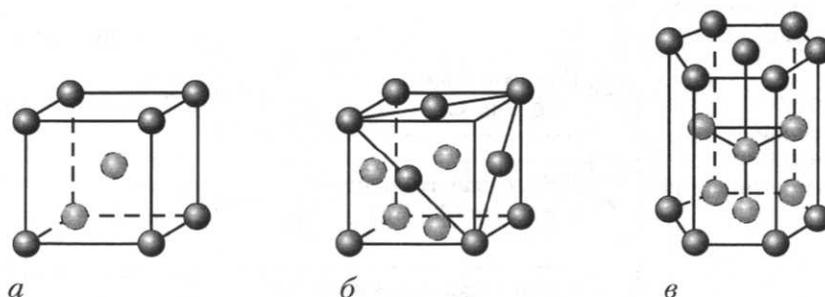


Рис. 73. Модели кристаллических решеток металлов:

а — кубическая объемноцентрированная; б — кубическая гранецентрированная;
в — гексагональная (шестиугольная)

- кубическая гранецентрированная (Ca, Sr, Al, Pb и др.), плотность упаковки в ней частиц 74 %;
- гексагональная (шестиугольная) (Mg, Zn, Os и др.), плотность упаковки в ней частиц составляет также 74 %.

Кроме общих металлических свойств, каждый металл проявляет и индивидуальные. Металлы отличаются по строению кристаллических решеток, а следовательно, и по электропроводности и теплопроводности, пластичности и другим свойствам.

Лучшими проводниками из металлов являются Ag, Cu и Al. Все металлы пластичны, но пластичность их также различна, она убывает в ряду: Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Fe, Золото, например, можно прокатывать в листы толщиной менее 0,003 мм, в тонкую проволоку (масса двух километров самой тонкой проволоки из золота 1 г). По плотности металлы можно разделить на легкие (плотность менее 5 г/см³) и тяжелые, плотность которых более 5 г/см³. Чем меньше атомная масса и плотность упаковки металла, тем он легче. Так, самый легкий металл литий (плотность 0,53 г/см³), самый тяжелый — осмий (плотность 22,6 г/см³).

Таблица 33. Общие свойства металлов

Металлы — химические элементы	Металлы — простые вещества
<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Положение в периодической системе</p>  <p>Строение атомов</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Химическая связь — металлическая</p>  <p>Кристаллическая решетка — металлическая</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> • атомы • ионы • электроны e^- </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Гексагональная (Mg, Zn, Cr)  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Кубическая гранецентрированная (Al, Ag)  </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> Кубическая объемноцентрированная (Li, Na, K, Cs, Ba)  </div> </div> </div> </div> <div style="margin-top: 20px;"> <p>Типичные металлы:</p> <p>s-элементы (1–2e^- на внешнем уровне)</p> <p>d-элементы (1–2e^- на внешнем уровне)</p> <p>p-элементы (реже)</p> <ul style="list-style-type: none"> • малое число электронов на внешнем уровне • энергия ионизации имеет небольшое значение </div>	<p>общие:</p> <ul style="list-style-type: none"> • электропроводность • теплопроводность • ковкость • металлический блеск и др. <p>специфические:</p> <p>низкая пластичность и др.</p> <p>высокая пластичность и др.</p> <p>низкая температура плавления и кипения, малая твердость и др.</p>

Различна твердость металлов. По этому признаку металлы делят на мягкие (например, щелочные металлы, которые легко режутся ножом) и твердые (самым твердым является хром, который режет стекло).

Разнообразны металлы по температуре кипения и плавления. Самые легкоплавкие металлы — цезий ($t_{\text{пл}} = 28,4^{\circ}\text{C}$), ртуть ($t_{\text{пл}} = -38,9^{\circ}\text{C}$), самый тугоплавкий — вольфрам ($t_{\text{пл}} = 3390^{\circ}\text{C}$). К тугоплавким относят металлы с температурой плавления выше 1000°C .

Строение атомов и кристаллическая структура определяют физические свойства и особенности их проявления металлами. Так, механическая прочность, плотность, температура плавления у металлов увеличиваются в зависимости от увеличения числа электронов атома, участвующих в связывании его с соседними атомами, от числа частиц, окружающих каждый атом металла в кристалле, от плотности их упаковки.

Методы исследования строения и свойств металлов. Кристаллическое строение металлов изучают разными методами. Внутреннее строение металлов изучают с помощью рентгеноструктурного анализа, т. е. с помощью рентгеновских лучей. Этот метод позволяет устанавливать вид и параметры кристаллических решеток.

Твердый металл состоит из множества кристаллов. Размеры, форма и взаимное расположение кристаллов в металле устанавливают с помощью металлографических методов. Для этого подготовленный образец испытуемого металла рассматривают с помощью металлографического микроскопа, выявляя микроструктуру металла.

Знание структуры и свойств металлов позволяет более целесообразно использовать их.

Опираясь на идею взаимосвязи структуры металлов, их свойств и применения, обобщим материал в виде таблицы 33.

Задание 1. С помощью таблицы 33 установите и объясните все закономерные зависимости, активно используйте их для прогнозирования свойств и областей применения металлов.

Задание 2. Приведите примеры практического использования наиболее распространенных металлов. Установите зависимость применения и свойств этих веществ от особенностей их строения.

§48. Химические свойства металлов

?

Какие свойства называются химическими? Что вы понимаете под реакционной способностью веществ?

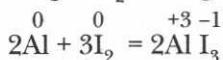
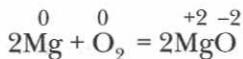
Приведите примеры химических реакций металлов, запишите их уравнения. С какими веществами реагируют металлы и каковы эти реакции?

В чем сущность известных вам реакций металлов? Составьте обобщенную схему.

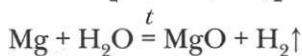
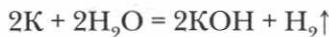
Вы наблюдали многие химические свойства металлов и записывали уравнения их реакций. Вы хорошо помните яркое горение ленты магния, стального пера в кислороде, взаимодействие порошков серы и железа, впечатляющее взаимодействие алюминия с иодом, горение натрия в хлоре и многое другое.

Напишем уравнения этих реакций и укажем условия, при которых перечисленные реакции протекают.

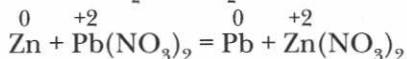
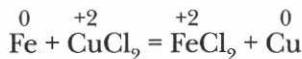
1. Реакции металлов с простыми веществами-неметаллами – это окислительно-восстановительные реакции:



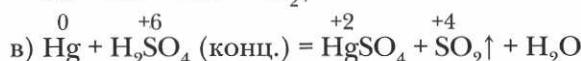
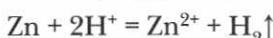
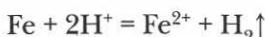
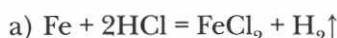
2. В реакцию с водой вступают щелочные, щелочноземельные металлы и алюминий, очищенный от оксидной пленки;



3. В реакциях металлов с растворами солей более активный металл вытесняет менее активный:



4. Металлы взаимодействуют с кислотами:



Чтобы самостоятельно записывать уравнения реакций металлов с кислотами и солями, важно правильно определить продукт реакции. Для этого можно использовать разные ориентировочные основы (ряд активности металлов, таблицу растворимости, схемы взаимодействия металлов с кислотами и солями и др.).

Анализ взаимодействия металлов с разными веществами позволяет сделать следующие **обобщающие выводы**.

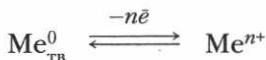
1. Металлы – активные реагенты, они взаимодействуют с простыми и сложными веществами.
2. Реакции металлов относятся к окислительно-восстановительным, в которых металлы играют роль **восстановителей**. Окислителями металлов в этих реакциях являются неметаллы, ионы гидроксо-

ния (водорода) и металлов, концентрированные серная и азотная кислоты.

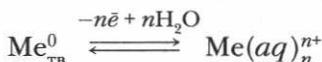
3. Сущность и механизм окислительно-восстановительных реакций металлов отражают их схемы и краткие ионные (электронно-ионные) уравнения реакций.

Сущность химических реакций металлов (окислительно-восстановительных реакций) отражают:

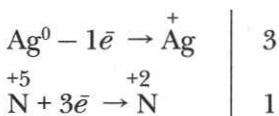
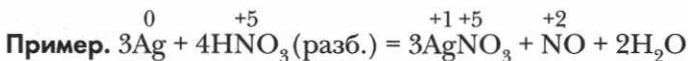
а) обобщенные уравнения с газообразными и твердыми реагентами:



б) обобщенные уравнения с водными растворами солей и кислот:



При написании сложных уравнений окислительно-восстановительных реакций металлов используйте *метод электронного баланса*, основанный на законе сохранения зарядов реагентов и электронов в этих реакциях (см. учебник химии для 8 класса, § 60).



В этом процессе одна молекула HNO_3 расходуется на окислительно-восстановительный процесс, а три — на образование соли.

Закономерности окислительно-восстановительных реакций

Окислительно-восстановительные реакции металлов также подчинены этим общим закономерностям.

1. Единство и неразрывность процессов окисления и восстановления металла и его иона в окислительно-восстановительных реакциях.

2. Сохранение числа электронов в реакционной системе. На этом основано составление уравнений реакций методом электронного баланса.

3. Окислительно-восстановительная реакция протекает в сторону образования слабых окислителей из более сильных (этот закономерность изучена нами на примере взаимодействия азотной кислоты разной концентрации с медью).

4. При наличии в системе двух или более окислителей и восстановителей реагируют более сильные (например, в растворе азотной кислоты имеются два вида окислителей — ионы гидроксония и нитрат-ионы. Последние более сильные, поэтому преимущественно продуктами ее восстановления будут соединения азота).

Обобщая все химические реакции металлов, сущность их можно свести к краткой и общей схеме:



Основные понятия. Металлы-восстановители • Закономерности окислительно-восстановительных реакций металлов

Вопросы и задания

- ▲ 1. Назовите основные характеристики элементов-металлов.
- 2. С какими из веществ, формулы которых даны ниже, будут реагировать калий (а), медь (б): HCl , O_2 , NaOH , ZnCl_2 , Cl_2 , H_2O , HNO_3 (конц.)? Напишите уравнения возможных реакций.
- 3. Докажите, что реакции металлов – окислительно-восстановительные. Какова причина проявления металлами функций восстановителя?
- 4. Запишите уравнение реакции цинка с разбавленной азотной кислотой, опираясь на схему преимущественных продуктов окислительно-восстановительных реакций и метод электронного баланса.
- * 5. Приведите примеры использования реакций металлов. Раскройте их суть.
- 6. К какому типу элементов по электронной структуре и характеру относится элемент с порядковым номером 30? Докажите это.
- * 7. Подготовьте небольшие сообщения об истории познания наиболее важных для человека металлов и об их распространении в природе.
- 8. Сравните соединения с ионной и металлической связью (на примере хлорида натрия и твердого натрия). Найдите между ними сходство и различие.
- * 9. С учетом сведений о металлической связи составьте схему классификации химической связи и укажите классификационные признаки разделения ее на разные виды.

Электрохимический ряд напряжений металлов и его использование при выполнении самостоятельных работ

(Дополнительный материал к § 48)

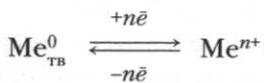
Важной количественной характеристикой восстановительных свойств металла и окислительных свойств его иона является **электродный потенциал E^0** . Он характеризует также способность металла переходить в гидратированный ион.

Если расположить металлы в порядке убывания их восстановительной способности, характеризуемой их электродными потенциалами E^0 , получится **электрохимический ряд напряжений** (табл. 34), прототипом которого является ряд активности.

Электрохимический ряд напряжений металлов — это ряд, в котором металлы расположены в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов $[E^0]$ и убывания восстановительных свойств.

Электрохимический ряд напряжений представляет собой сложную обобщенную количественную электрохимическую характеристику металлов и их ионов, связанных между собой в систему Me/Me^{n+} . Этот ряд выражает в обобщенной форме следующие закономерности:

- последовательное уменьшение восстановительных свойств металлов по отношению к растворам кислот и солей и повышение окислительных свойств их ионов в растворах;
- закономерную взаимосвязь (сопряжение) металлов и их ионов в окислительно-восстановительных реакциях (металл — восстановитель, его ион — окислитель):



- уменьшение способности металлов переходить в водных растворах электролитов в гидратированные ионы.

Электрохимический ряд напряжения металлов (см. табл. 34) служит важной ориентировочной основой для определения возможностей протекания окислительно-восстановительных реакций металлов, их направлений, для составления уравнений этих реакций. Поэтому важно научиться правильно использовать его в своей учебной работе. Для применения ряда напряжений следует знать ряд положений по его использованию и границы применения этого ряда.

Электрохимический ряд напряжений металлов в качественном и количественном плане отражает последовательное изменение электрохимических свойств металлов и сопряженных с ними ионов.

Он используется для определения принципиальной возможности протекания окислительно-восстановительных реакций металлов (с растворами кислот и солей). При этом важно учитывать следующие положения:

- чем меньше алгебраическая величина потенциала (например, $E^0(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3,04 \text{ В}$), тем выше восстановительная способность металла и меньше окислительные свойства его иона, и наоборот, чем больше алгебраическая величина потенциала (например,

Таблица 34. Электрохимический ряд напряжений

Окисленная форма	Восстановленная форма	E^0 , В	
Li^+	Li	-3,04	Усиление восстановительных свойств ↑
K^+	K	-2,92	
Ca^+	Ca	-2,87	
Na^+	Na	-2,71	
Mg^+	Mg	-2,37	
Al^+	Al	-1,66	
Mn^+	Mn	-1,18	
Zn^{2+}	Zn	-0,76	
Cr^{2+}	Cr	-0,74	
Fe^{2+}	Fe	-0,44	
Ni^{2+}	Ni	-0,25	
Sn^{2+}	Sn	-0,14	
Pb^{2+}	Pb	-0,13	
2H^+	H_2	0,00	
Cu^{2+}	Cu	+0,34	
Hg^{2+}	Hg	+0,79	
Ag^+	Ag	+0,80	
Pt^{2+}	Pt	+1,20	
Au^{3+}	Au	+1,50	

не вытесняет ее из сульфата меди. Это связано с тем, что хлорид-ионы способны намного быстрее, чем сульфат-ионы, разрушать защитную пленку алюминия.

При решении вопроса о практическом протекании окислительно-восстановительных реакций следует учитывать характер реагентов и реальные условия протекания реакции.

Для подбора конкретных примеров окислительно-восстановительных реакций металлов и для написания уравнений реальных процессов следует учитывать такие рекомендации.

1. Активные металлы, стоящие в начале ряда напряжений до магния, окисляются ионом водорода $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ как воды, так и растворов кислот и солей, вытесняя при реакции с ними молекулярный водород. (Практически при обычных условиях водой окисляются

$\text{E}^0 (\text{Au}/\text{Au}) = +1,5 \text{ В}$), тем слабее металл как восстановитель, но тем сильнее его ион как окислитель;

• чем больше разность потенциалов у взаимодействующих пар металлов, тем реальнее окислительно-восстановительный процесс между ними. Так, разность потенциалов, или ЭДС, медно-цинкового элемента составит:

$$E^0 = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст'}}$$

$$\text{т. е. } E^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Следовательно, реакция вытеснения цинком меди из раствора ее соли принципиально возможна;

• электрохимический ряд металлов не используется в случае решения вопроса о возможности протекания реакций обмена, реакций между металлами и твердыми веществами и т. д., его действие ограничивается лишь реакциями металлов с растворами электролитов (кислот, солей).

Согласно этому ряду каждый металл, стоящий в нем, в принципе может вытеснить все следующие за ним металлы из растворов их солей, но практически такие реакции не всегда осуществимы. Это связано с рядом реальных причин, например с образованием на поверхности металлов плохо растворимых защитных пленок, которые нарушают контакт раствора с металлом, с характером раствора, и с другими причинами. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора хлорида меди, но

металлы, стоящие до цинка, но магний реагирует только с горячей водой, а алюминий окисляется ее ионом H^+ лишь после снятия защитной пленки.)

2. Металлы средней активности ($Mn-H$) окисляются ионом гидроксония, как правило, лишь в кислой среде; металлы, имеющие амфотерные защитные пленки, — как в кислой, так и в щелочной среде.

3. Металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода, вытесняют его из растворов кислот, за исключением азотной, у которой окислительные свойства ее нитрат-иона NO_3^- сильнее, чем иона гидроксония $H^+(H_3O^+)$.

4. При взаимодействии металлов с растворами солей практически вытесняются из них менее активные металлы (от Mn и вправо):

- активные металлы окисляются ионами H^+ воды и вытесняют молекулярный водород, а не металл;
- многие металлы средней активности при взаимодействии с кислотами и солями покрываются труднорастворимыми пленками, что является причиной затруднения контакта с ионами раствора.

Часто, решая вопрос о химической активности металлов, мы обращаемся к периодической системе Д.И. Менделеева, но положение металлов в периодической системе и в ряду напряжений различно, так как в них отражены разные объекты; в первом случае — элементы, во втором — реальные вещества.

Так, в соответствии с положением щелочных металлов в периодической системе и согласно закономерным изменениям свойств элементов в подгруппе активность калия больше, чем лития, а активность натрия меньше, чем калия. По положению в ряду напряжений наиболее активным является литий, а калий занимает промежуточное положение между литием и натрием. В периодической системе и ее IV периоде медь и цинк стоят рядом, имеют близкие энергии ионизации и приблизительно равную химическую активность. А в электрохимическом ряду они далеко отстоят друг от друга и имеют различные электродные потенциалы.

Дело в том, что в периодической системе расположены химические элементы, мерой химической активности которых служат особенности строения их атомов и значения их энергии ионизации.

В электрохимическом ряду напряжений расположены кристаллические простые вещества — металлы и их ионы. Мерой их восстановительной и окислительной активности является их стандартный электродный потенциал.

Электрохимический ряд напряжений отражает также способность металла переходить в гидратированный ион, где мерой активности металла является энергия, которая складывается из трех слагаемых:

- энергия атомизации — энергия превращения кристалла металла в изолированные атомы;
- энергия ионизации — энергия отрыва валентных электронов от атома;
- энергия гидратации образующихся ионов металла.

Первые два процесса — эндотермические, последний — экзотермический.

§ 49¹. Сплавы

?

Какие вы знаете распространенные в быту и технике сплавы металлов? Назовите их и дайте описание этих сплавов.

Почему на практике почти не используется чистое железо? Дайте обоснование этому и приведите известные вам сплавы железа.

Чем вызвана необходимость создания разнообразных сплавов?

Металлы — **восстановители**. Чем левее они находятся в ряду напряжений, тем быстрее и легче окисляются на воздухе. Это мешает их практическому применению. Кроме того, чистые металлы не всегда отвечают тем требованиям, которые обеспечивают их применение в той или иной области. Поэтому человек создает различные сплавы с более высокими техническими качествами по сравнению с металлом, составляющим их основу. Для этого металлы сплавляют с другими металлами или некоторыми неметаллами, прежде всего с углеродом.

Сплав — это гомогенная система, образованная сплавлением (спеканием) двух или более металлов, а также металлов и неметаллов (порошковая металлургия).

Сплавы образуются путем смешивания и сплавления нескольких (двух и более) компонентов, но по ряду свойств они существенно отличаются от образующих их чистых металлов. Различаются они и структурой. Температура плавления сплавов обычно ниже, а прочность и твердость выше, чем у компонентов (металлов), образующих их. Сплавы обладают меньшей электро- и теплопроводностью по сравнению с металлами, их образующими.

Так, вам, наверное, хорошо известен сплав, состоящий из 37 % свинца и 63 % олова (припой «третник»), который используется для паяния. Его температура плавления равна 182 °C (температура плавления свинца 328 °C, а температура плавления олова 231 °C).

Добавки к металлам никеля, хрома, молибдена, марганца существенно улучшают их механические свойства. Наоборот, примесь фосфора делает металл хрупким на холоде, а примесь серы — ломким при высоких температурах. Первые добавки являются полезными, вторые — вредными. Сплав золота с серебром отличается большой твердостью, в то время как каждый из этих металлов довольно мягкий, пластичный.

Наиболее широко применяют на практике сплавы распространенных в земной коре металлов: железа, алюминия, меди.

?

Вспомните, какие сплавы железа и алюминия вы знаете. Где их применяют? Из каких сплавов делается обшивка самолетов и космических кораблей? Какими свойствами должны обладать эти сплавы?

¹ Материал этого параграфа может быть использован для предпрофильного обучения.

Наиболее распространенными сплавами железа являются:

- сталь — сплав, содержащий небольшие количества углерода (до 1,7%), примеси Mn, Si, S, P (добавки различных металлов, увеличивающие прочность, твердость сплава и т. д.);
- чугун — сплав железа с углеродом (более 2%) и примесями Mn, Si, S, P; он тверд и хрупок.

Вы хорошо знаете многие сплавы меди: бронза, латунь. Из сплавов алюминия наибольшее значение имеет дуралюмин, равный по прочности стали, но в три раза легче ее. В технике применяют более 5000 сплавов, идет постоянный поиск новых сплавов, обладающих требуемыми свойствами. Сплавы — это важнейшие материалы современной техники. В настоящее время разработаны разные методы получения сплавов.

Проблема. Огромное число сплавов требует их классификации. Для разделения сплавов необходимо определить классификационный признак. Предложите признаки разделения сплавов на группы, дайте ему обоснование.

Существуют разные классификации сплавов (схема 3). Наиболее распространенные из них:

- по числу металлов, входящих в их состав (деление сплавов на двойные, тройные и т. д.);
- по характеру взаимодействия компонентов сплавов между собой: химические соединения, твердые растворы, механические смеси.

При сплавлении металлов характер их взаимодействия может быть разнообразным в зависимости от структуры и свойств компонентов, условий процесса и других факторов.

1. Если сплавляемые металлы взаимодействуют между собой, образуются сплавы, представляющие собой химические соединения — интерметаллиды. Вероятность образования таких интерметаллических соединений тем выше, чем больше отличаются значениями относительной электроотрицательности металлы (например, натрий и свинец дают сплав состава Na_2Pb).

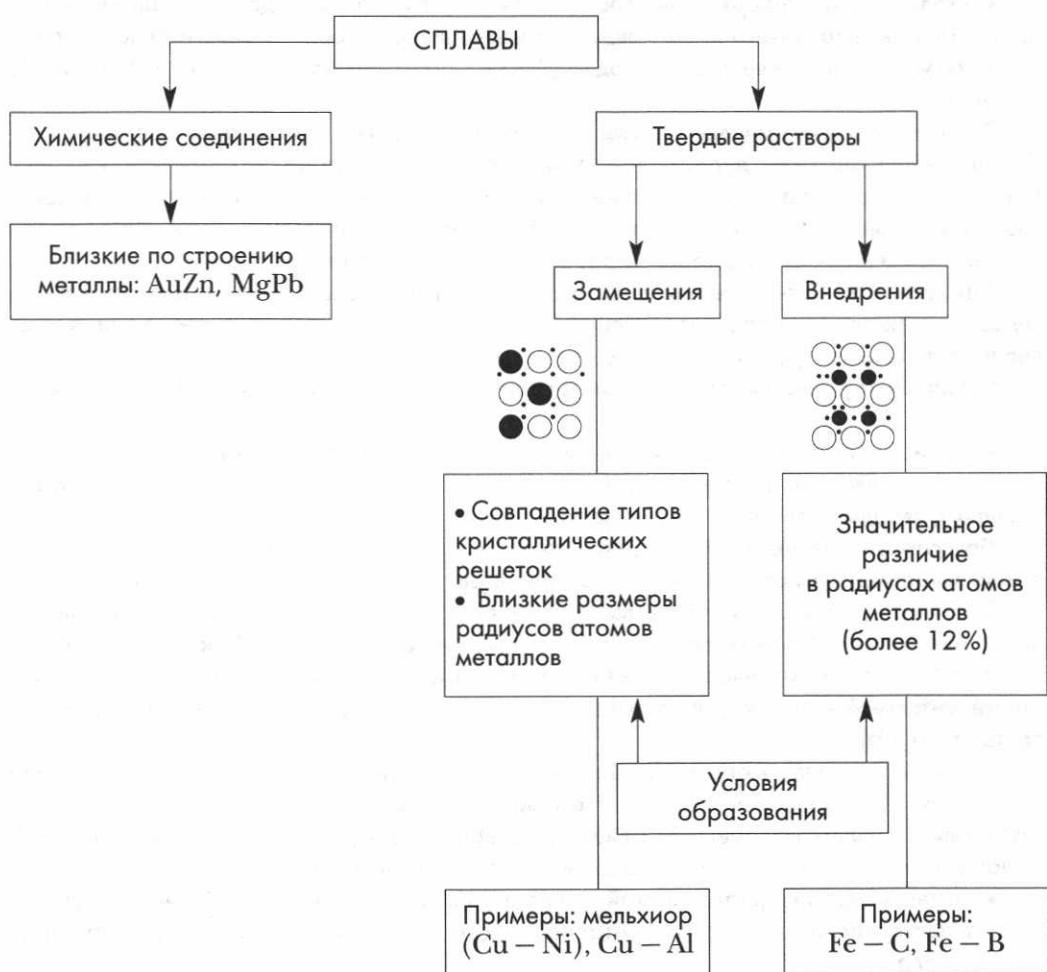
2. Жидкие металлы могут смешиваться в любых количественных соотношениях и при охлаждении образовывать сплавы — твердые растворы. Такие металлы кристаллизуются в однотипных решетках и имеют близкие по размерам атомы ($\text{Ag} - \text{Cu}$, $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Mn} - \text{Fe}$). Сплавы — твердые растворы могут образовываться разными путями:

- замещением в кристаллической решетке атомов одного металла атомами другого;
- внедрением атомов одного металла в промежутки кристаллической решетки другого металла.

3. Некоторые расплавы при остывании образуют не твердые растворы, а механические смеси, в которых различают кристаллники чистого металла каждого компонента. Механические смеси обычно образуют существенно отличающиеся друг от друга металлы ($\text{Fe} - \text{Ag}$, $\text{Al} - \text{Na}$, $\text{Ag} - \text{Pb}$ и др.).

Структуру сплавов изучают различными методами. Макроструктуру исследуют на изломе сплава, микроструктуру — с помощью микроскопа; для изучения внутреннего строения применяют рентгеноструктурный анализ сплавов, который позволяет установить тип кристаллической решетки, взаимное расположение отдельных кристаллов металлов. Большой вклад в изучение сплавов внес академик Н.С. Курнаков. Он разработал новый метод исследования сплавов — физико-химический анализ, который позволяет установить зависимость между составом и свойствами сплавов. Методы, открытые Н.С. Курнаковым, широко применяют в металлургии и ряде других областей науки и техники. Его работы

Схема 3. Классификация сплавов металлов



открыли большие возможности получения сплавов с заранее заданными свойствами: твердые, кислотоупорные, антикоррозийные и т. д.

Задания

- О 1. Какое из условий космоса способствовало созданию новых сплавов на опытных установках во время космических полетов? Что вы знаете о космических экспериментах по получению сплавов? (См.: Береговой Г. Космос – землянам. — М.: Молодая гвардия, 1981 и другие источники.)
- * 2. Составьте мини-коллекцию сплавов из имеющихся под руками сплавов, дайте описание последних и указания на области их применения.

- * 3. На основе проработки дополнительной литературы подготовьте экспресс-информацию о сплавах, применяемых в металлообрабатывающей промышленности, в химической промышленности, в медицине, искусстве и других областях (по выбору). Подберите интересные факты, примеры, рисунки.

Коррозия металлов и сплавов

(Дополнительный материал к главе 8)

Металлы и сплавы подвержены разрушению под воздействием окружающей среды. Причина этого разрушения лежит в химических свойствах металлов — в их способности вступать в окислительно-восстановительные реакции с веществами окружающей среды и окисляться.

Самопроизвольное разрушение металлов и металлических материалов (сплавов) под воздействием окружающей среды называется коррозией.

Термин «коррозия» происходит от латинского слова *corrosio* — «разъедание».

Общеизвестным примером коррозии является ржавление железа.

Количество металлических материалов, используемых в народном хозяйстве, очень велико. Коррозии подвержены многие металлы и их сплавы (железо, алюминий, медь, свинец и др.). Стойкими против коррозии являются лишь благородные металлы: серебро, золото, платина. Коррозия приводит не только к полной потере металлических изделий, но и к потере металлами многих ценных качеств (твердости, пластичности и др.). Ежегодно из-за коррозии в мире безвозвратно теряется огромное количество металла, более 20 млн тонн. Еще более существенны экономические потери, связанные с порчей изделий из-за коррозии, затраты на ремонт, замену деталей, аппаратуры, приборов, которые во много раз превышают стоимость металлов, из которых они изготавливаются. Много и косвенных потерь из-за коррозии металлов: порча продуктов питания, утечки газа, нефти из испорченных трубопроводов и т. д. Поэтому борьба с коррозией является важнейшей проблемой человечества.

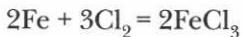
Чтобы бороться с коррозией, надо знать сущность этого процесса, механизм его протекания, условия, ускоряющие и замедляющие разрушение металла.

Проблема. К каким процессам относится коррозия, в чем ее суть, каковы причины возникновения и условия протекания этого процесса?

Существуют разные виды коррозии металлов и их сплавов. Наиболее распространены два вида: а) химическая коррозия и б) электрохимическая.

Химическая коррозия — это вид коррозии, обусловленный непосредственным взаимодействием металла или сплава с сухими газами, жидкостями, не являющимися электролитами, твердыми веществами. Суть ее заключена в окислении металла в процессе непосредственного химического взаимодействия с веществами окружающей среды (газовая, жидкостная коррозия).

Примером газовой коррозии может служить окисление железа в атмосфере хлора:



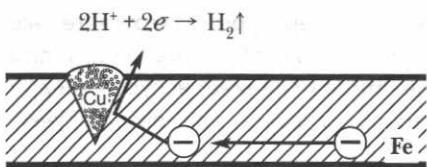


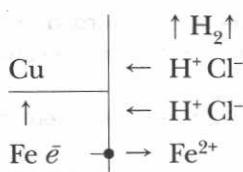
Рис. 74. Схема электрохимической коррозии

пленку, но более плотную, т. е. металл пассивируют (железо, хром, титан и другие металлы и их сплавы).

Электрохимическая коррозия — наиболее распространенный вид коррозии, приносящий наибольший вред металлам и изделиям из них. Электрохимическая коррозия возникает при контакте двух и более металлов одного сплава или металла с поверхностью изделия из другого металла в присутствии воды или другого электролита. В этом случае образуется гальванический элемент, электродами которого являются металлы, находящиеся в растворе электролита (вода, в которой растворен углекислый газ, кислоты и др.). Возникает электрохимический процесс, т. е. наряду с химическими процессами, связанными с отдачей электронов и окислением металла, протекают и электрические (перенос электрона от одного участка металла к другому) (рис. 74).

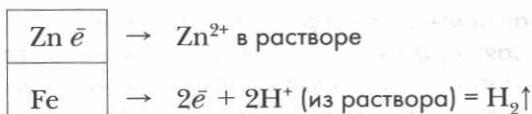
При возникновении гальванической пары сила возникающего электрического тока тем больше, чем дальше стоят друг от друга металлы в ряду напряжений. При этом поток электронов от более активного металла идет к металлу менее активному. Более активный металл при этом разрушается. Так, в паре Fe — Zn разрушается цинк; в паре Cu — Pt корродирует медь.

Схема действия гальванической пары (случай контактной коррозии, кусочек меди на железной поверхности, среда — кислая):

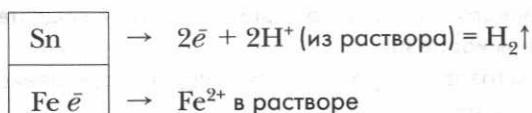


Примеры процессов электрохимической коррозии:

a) система Zn — Fe:



б) система Fe — Sn:



или окисление кислородом воздуха. При окислении воздухом на поверхности некоторых металлов образуются пленки из тончайшего слоя оксидов, защищающие в дальнейшем эти металлы от коррозии. Например, такая пленка возникает на поверхности никеля, хрома, меди, алюминия и других металлов. Для предотвращения коррозии на поверхности некоторых металлов специально создают такую защитную

При контакте железа с оловом наблюдается обратная картина: интенсивность коррозии железа увеличивается.

Электрохимическая коррозия усиливается в присутствии сильных электролитов, при наличии в металле примесей, в том числе другого металла. Коррозия осуществляется и в слабых электролитах, но ее скорость в сильных выше. Так, корродирующее действие водопроводной воды как слабого электролита усиливается, если в ней растворены атмосферные газы — углекислый газ, сернистый газ. Наличие их особенно ощутимо в промышленных районах, вблизи железных и автомобильных дорог. Химическая коррозия существенно усиливается при высоких температурах (в металлургии, в ракетных двигателях и газовых турбинах при их работе).

Коррозия приносит огромный ущерб хозяйству страны. Только прямые потери железа от коррозии составляют около 10% его ежегодной выплавки. Поэтому большое внимание придается мерам борьбы с коррозией.

Способы защиты от коррозии

1. Поверхностные защитные покрытия металлов:

- металлические (покрытия цинком, оловом, свинцом, никелем, хромом и другими металлами);
- неметаллические (покрытия лаком, эмалью, красками и т. д.);
- химические (покрытия оксидными, фосфатными и другими защитными пленками в результате химической обработки металла).

В случае металлических покрытий в зависимости от роли каждого металла в гальванической паре различают покрытия анодные и катодные. К анодным покрытиям относят металлы более активные, электродный потенциал которых по алгебраической величине меньше, чем у защищаемого металла (например, анодным покрытием для железа служит цинк). К катодным покрытиям, наоборот, относят защитные металлы с более высокими, чем у защищаемых, значениями электродных потенциалов (например, для железа и стали катодными покрытиями являются олово, никель, медь и др.; в данном случае быстрее разрушается железо).

Металлические покрытия можно наносить разными способами (гальванические горячие покрытия, металлизация и др.).

2. Создание сплавов, стойких к коррозии. Достигается введением в состав стали хрома, марганца, никеля (нержавеющая сталь). Изготавливают антикоррозийные сплавы, содержащие до 12% Cr, а также сплавы с добавками никеля, кобальта, меди и других металлов.

3. Протекторная защита. Сущность протекторной защиты заключается в том, что металлическую конструкцию (подземный трубопровод, корпус судна и т. д.), находящуюся в растворе электролита (подземные и почвенные воды, морская вода и т. д.), соединяют с протектором — более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции; в процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, предохраняя от разрушения конструкцию. В качестве протектора для стальных конструкций обычно используют алюминий, цинк, магний и их сплавы (рис. 75).

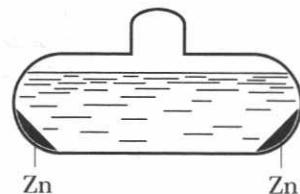


Рис. 75. К защищаемой от коррозии цистерне прикрепляют пластинки более активного металла (цинка)

Ниже приведен вариант схемы-конспекта, которая поможет вам обобщить и систематизировать изученное, послужит опорой для дальнейшего использования этих знаний (схема 4, а также табл. 35).

Схема 4. Коррозия металлов

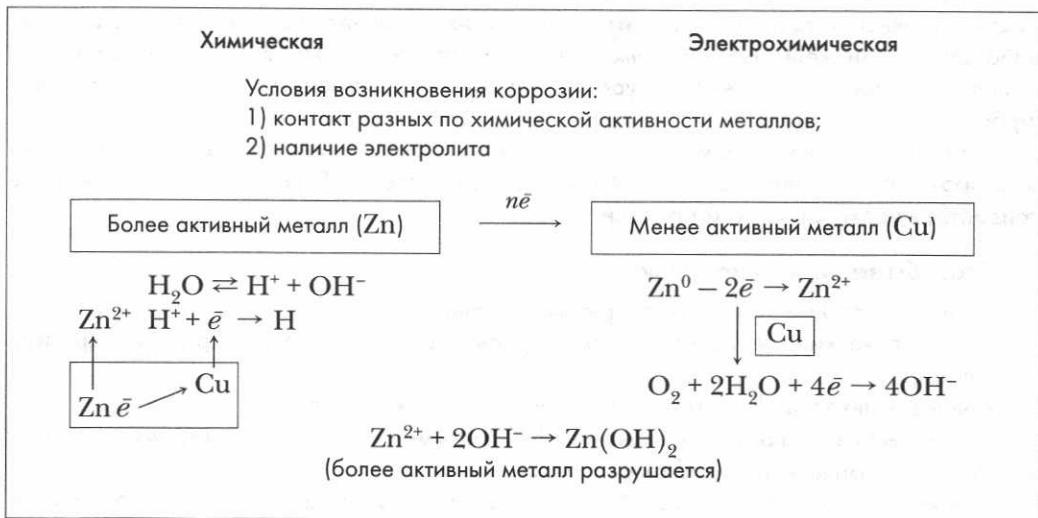
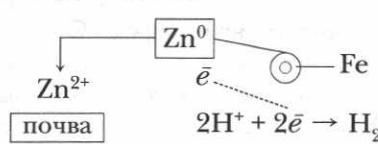


Таблица 35. Меры борьбы с коррозией

Применение защитных покрытий		Протекторная защита
металлических	неметаллических	
Лужение (Sn), цинкование (Zn), алитирование (Al)	Лаки, эмали, масляная краска, гуммирование (нанесение резинового или эbonитового покрытия на изделия из металла)	Присоединение слитков более активных металлов (Zn, Mg) к корпусам судов, трубопроводам  Zn^{2+} $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$

Глава 9

Металлы главных и побочных подгрупп

По форме орбиталей валентных электронов металлические элементы принято делить на три группы: *s*-, *p*- и *d*-элементы.

В этой главе наибольшее внимание уделено подробному ознакомлению с элементами главных подгрупп I и II групп периодической системы Д.И. Менделеева, кратко рассмотрены свойства металлов, принадлежащих к семействам *p*- и *d*-элементов, а также конкретные их представители.

§ 50. Характеристика *s*-элементов IA-группы периодической системы и образуемых ими простых веществ

■ С помощью схемы 5 проанализируйте строение электронных оболочек атомов химических элементов, образующих IA-группу. Охарактеризуйте важнейшие общие свойства элементов.

Атомы химических элементов, начинающих периоды, имеют один *s*-электрон на внешнем энергетическом уровне, поэтому в соединениях они проявляют постоянную валентность I и степень окисления +1.

Подгруппа **щелочных металлов** подчиняется общей закономерности периодической системы: по мере увеличения порядкового номера усиливаются восстановительные свойства металлов. Причиной этого является увеличение радиуса атомов вследствие возрастания числа электронных слоев и усиления их экранирующего влияния (электроны, располагающиеся на внутренних энергетических уровнях, заслоняют ядро от валентных электронов и ослабляют силы притяжения, действующие между ними).

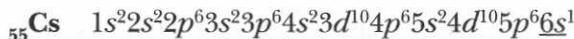
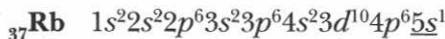
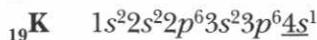
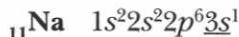
Наличие всего одного валентного электрона и относительно большие размеры радиусов атомов обусловливают небольшую энергию ионизации, а следовательно, высокую химическую активность щелочных металлов.

Физические свойства. Высокая химическая активность щелочных металлов требует особой осторожности при их хранении и применении.

■ В лабораторных условиях литий, натрий и калий обычно хранятся под слоем керосина, защищающего их от контакта с воздушной средой. Рубидий и цезий не используют в школьных лабораториях: это весьма редкие и дорогие вещества; их чрезвычайно высокая химическая активность очень усложняет работу с ними.

Поверхность всех щелочных металлов покрыта пленкой: литий — тонкой, плотной, черного цвета; натрий — довольно толстой, светло-серого цвета; калий — темно-серой с зеленовато-фиолетовым оттенком, в мелких складчатых морщинках. Эти пленки пористые и рыхлые, именно поэтому они не защищают металлы от дальнейшего окисления.

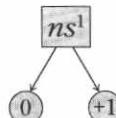
Схема 5. Строение атомов элементов IA-группы



На внешней электронной оболочке атомов один электрон:

Степени окисления:

Формы соединений:



(n — номер периода)



Если отрезать от кусочков лития, натрия, калия по стружке, то весьма недолгое время можно наблюдать красивую блестящую серебристо-белую (у калия — с фиолетовым оттенком) поверхность металлов. Одновременно можно рассмотреть появление и быстрое распространение блестящей матовой пленки, состоящей из продуктов окисления металлов.

Для щелочных металлов характерна низкая твердость, вернее — мягкость. Труднее всего разрезать литий, тогда как натрий и калий очень легко поддаются скальпелю.

На основании таблицы 35 сделайте выводы о физических свойствах щелочных металлов и характере их изменения внутри группы.

Данные таблицы 35 показывают, что для всех щелочных металлов характерны малая плотность, низкая температура кипения и плавления, незначительная твердость. На основании изучения характера изменения физических свойств можно сделать следующий **вывод**:

По мере увеличения порядкового номера химических элементов возрастает плотность металлов, а твердость, температура плавления и кипения уменьшаются.

■ Объяснение этого факта следует искать в закономерностях строения рассматриваемой группы веществ.

Особенности строения. Металлические кристаллические решетки щелочных металлов характеризуются рядом особенностей. Во-первых, каждый атом щелочных металлов

Таблица 36. Некоторые физические свойства щелочных металлов

Металл	Цвет	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, г/см ³	Твердость
Li	Серебристо-белый металл	179	1370	0,53	0,6
Na	»	97,8	883	0,97	0,4
K	»	63,6	766	0,86	0,5
Rb	»	38,7	713	1,52	0,3
Cs	Золотисто-белый металл	28,5	690	1,87	0,2
Fr	В природе не существует в таких количествах, которые достаточны для изучения его свойств				

располагает лишь одним валентным электроном, следовательно, в кристаллах на один ион-атом приходится один свободный электрон. Во-вторых, для рассматриваемой группы металлов характерна неплотная упаковка атомов в кристалле, тип решеток — кубические объемноцентрированные (см. рис. 72). Зависимость свойств щелочных металлов от их строения отражена в схеме 6.

Схема 6. Обусловленность физических свойств щелочных металлов их строением

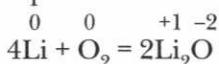


Исследования показали, что между ионами щелочных металлов имеются значительные пустоты. Например, диаметр иона натрия равен 0,189 нм, а расстояние между ядрами соседних ионов составляет 3,71 нм, следовательно, в кристалле между ион-атомами имеется зазор, равный 0,181 нм. Это также способствует ослаблению сил связывания ионов.

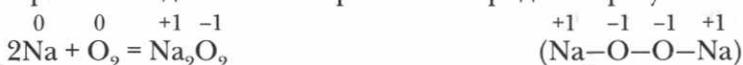
Химические свойства. Систематизируем сведения о химических реакциях, характерных для щелочных металлов.

1. В случае взаимодействия щелочных металлов с *кислородом* различны не только условия и признаки протекания реакций, но и характер образующихся продуктов. Литий, натрий и калий интенсивно окисляются на воздухе и в кислороде (без возгорания), рубидий и цезий на воздухе самовозгораются (поэтому их хранят в вакууме в запаянных ампулах).

При окислении лития образуется *оксид*:

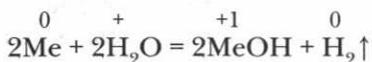


При взаимодействии натрия с кислородом образуется *пероксид*:



Пероксиды щелочных металлов — очень сильные окислители. Они бурно реагируют с водой, причем реакция сопровождается выделением кислорода.

2. Все щелочные металлы активно взаимодействуют с *водой*:

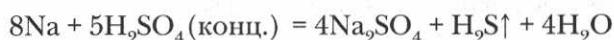


■ Но в этом случае они ведут себя по-разному: литий и натрий реагируют с водой интенсивно, но не воспламеняются в процессе реакции. Калий загорается при взаимодействии с водой (рис. 76). Возгорание калия происходит через несколько секунд после начала реакции: образующийся водород, окрашенный парами калия, сгорает красивым фиолетовым пламенем. Взаимодействие с водой рубидия и цезия сопровождается взрывом. Эти металлы способны вступать в реакцию с водой даже при низких температурах! (Цезий реагирует со льдом при температуре -116°C .)

3. Так же легко щелочные металлы вступают в реакции с *галогенами*: в атмосфере фтора и хлора калий, рубидий и цезий воспламеняются, с бромом реагируют с сильным взрывом.

4. При нагревании щелочные металлы взаимодействуют с *серой, водородом*, с другими металлами часто образуют интерметаллические соединения.

■ Реакции с *кислотами-окислителями* протекают очень бурно, иногда со взрывом. Например, в случае взаимодействия натрия с концентрированной серной кислотой образуются сероводород, соль и вода (рис. 77):



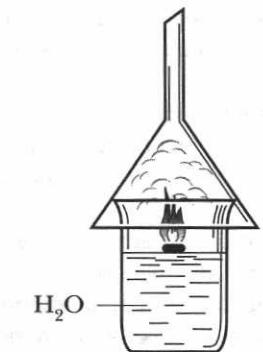


Рис. 76. Взаимодействие калия с водой

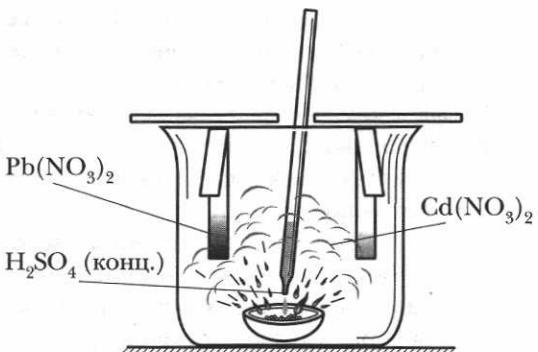
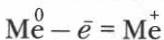


Рис. 77. Взаимодействие натрия с концентрированной серной кислотой

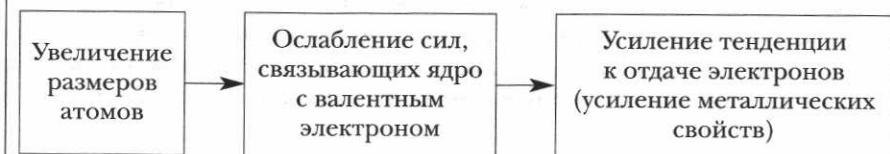
? С какой целью к стенке стакана (рис. 77) прикреплены полоски бумаги, смоченные растворами $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$?

Выводы

1. Все химические реакции щелочных металлов являются окисительно-восстановительными. Металлы выполняют в них функцию восстановителей:



2. В группе с увеличением порядкового номера элемента усиливаются металлические свойства:



■ **Применение щелочных металлов и их соединений.** Соединения щелочных металлов применяются с глубокой древности. Щелочные растворы, изготавливавшиеся из золы растений в странах Древнего мира (Египте, Финикии), использовали в качестве моющих средств и для получения прозрачных глазурей на поверхности керамических изделий.

Области применения щелочных металлов обусловлены их физико-химическими свойствами и весьма разнообразны. Например, литий и натрий легко взаимодействуют с кислородом воздуха и другими газообразными веществами. Поэтому их используют для удаления пузырьков газа из сплавов металлов.

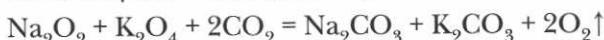
Многие сплавы щелочных металлов обладают уникальными свойствами. Например, сплав свинца, натрия, лития и кальция способен сжиматься на 28%, сохраняя при этом

твёрдость и не растрескиваясь. Его применяют для изготовления осевых подшипников для железнодорожного транспорта, поскольку они работают в условиях постоянных и резко сменяющихся нагрузок.

Большая химическая активность цезия по отношению к веществам, образующим воздух, используется для изготовления радиоламп. Для создания вакуума в колбу лампы вносят мельчайший кусочек цезия, который мгновенно поглощает те остатки воздуха, которые нельзя откачать насосом.

Одним из наиболее замечательных свойств рубидия и цезия является чувствительность к свету. При освещении поверхности металла он становится источником электрического тока (возникает поток электронов), при прекращении освещения ток прекращается. Приборы, в которых световая энергия превращается в электрическую, называются **фотоэлементами**. Они широко используются в звуковом кино, телевидении. Лучшие фотоэлементы делают из сплава сурьмы и цезия.

Одно из основных применений калия — использование его **супероксида** для регенерации кислорода в подводных лодках:



Едкие щелочи применяются для изготовления мыла, бумаги, электролитов для аккумуляторов, в очистке нефтепродуктов, в производстве искусственных волокон, в синтезе многочисленных органических и неорганических веществ.

Соединения всех щелочных металлов применяются в медицине. Например, соли лития способны растворять отложения мочевой кислоты, поэтому их применяют для лечения подагры. На основе бромидов и иодидов рубидия созданы болеутоляющие и успокаивающие средства. Примечательно, что существуют проекты относительно использования в медицине даже франция! Установлено, что он избирательно накапливается в раковых опухолях на ранних стадиях их развития. Это свойство могло бы послужить для ранней диагностики заболевания.

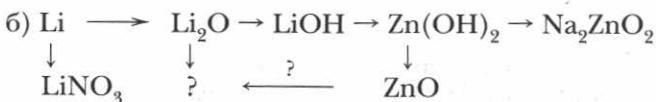
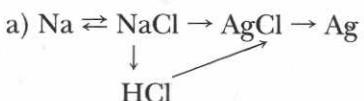
Создаются удивительные проекты новых областей применения и для вполне привычных веществ, например каменной соли (галита). Кристаллы каменной соли непроницаемы для жидких и газообразных веществ. Это служит основанием для предложения о создании в залежах галита огромных емкостей для хранения нефти и газа.

Основные понятия. *s*-Элементы • Щелочные металлы: структура атомов, вид кристаллической решетки • Оксид • Пероксид • Супероксид

Вопросы и задания

- ▲ 1. Охарактеризуйте физические свойства лития.
- 2. На конкретных примерах раскройте взаимосвязь между строением и свойствами щелочных металлов.
- 3. Франций не был получен в количествах, достаточных для его подробного изучения. Однако опытным путем подтверждены некоторые предсказания относительно его свойств. На основании чего были сделаны предсказания?

4. Литий является единственным веществом, при нормальных условиях реагирующим с азотом. Составьте формулы веществ, образующих поверхностные пленки на щелочных металлах.
5. Осуществите превращения и укажите условия протекания химических реакций:



- * 6. Учитывая закономерное изменение радиусов ионов щелочных металлов, попытайтесь схематически представить, сколько ион-атомов каждого металла поместится в произвольно выбранной вами единице объема. Как изменения физических свойств щелочных металлов объяснить особенностями их строения? Полученные выводы оформите в виде схемы (схема 6).
- * 7. Раскройте взаимосвязи между свойствами и областями применения веществ на примере щелочных металлов. Ответ оформите в виде схемы.

Распространение в природе и биологическое значение щелочных металлов

(Дополнительный материал к § 50)

Характер распределения щелочных металлов в природе обусловлен их химической активностью и хорошей растворимостью в воде многих их соединений (табл. 37).

Наиболее распространенными являются натрий и калий. Основной минерал натрия — галит (каменная соль).

Значительная часть соединений калия благодаря их свойству хорошо поглощаться почвой содержится в литосфере. До 18 % массы земной коры приходится на минерал калия ортоклаз. По химическому составу это двойная соль кремниевой кислоты. Ортоклазы подвергаются медленному, но постоянно действующему процессу химического выветривания или разрушения под действием воды и углекислоты.

Большая часть калия, содержащегося в почве, оказывается недоступной для растений. Между тем ионы калия необходимы всем живым организмам. В растениях они содержатся в протоплазме клеток и обеспечивают нормальное усвоение углекислого газа, регулируют процессы дыхания и усвоения растениями азота.

Таблица 37. Некоторые данные о распространении щелочных металлов в природе

Символ	Содержание в земной коре, %	Минералы	Содержание в природных водах	Содержание в живых организмах
Li	$5,0 \cdot 10^{-3}$	30 минералов, в том числе: лепидолит LiCl , сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Обнаружен в природных водах	Содержится в живых организмах
Na	2,83	Галит NaCl , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чилийская селитра NaNO_3	В водах Мирового океана содержится $4 \cdot 10^{15}$ т, в среднем 2,8 %	Содержится в клетках всех живых организмов
K	2,59	Сильвинит $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$, сильвин KCl , каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	В морской воде содержится в 25 раз меньше, чем натрия	Содержится в клетках всех растений и животных
Rb	$8,0 \cdot 10^{-3}$	Содержится во многих минералах в качестве примесей	Содержится в водах некоторых минеральных источников	Накапливается в чае, какао, табаке, кофе, винограде, морских водорослях
Cs	$3,7 \cdot 10^{-4}$	То же	Содержится в ничтожных количествах в морской и минеральной водах	Накапливается в арктических лишайниках, грибах

В организмах животных калий поддерживает нормальную работу мышц (особенно сердечной) и нервной системы.

Показательно, что широко распространенные в природе щелочные металлы обнаружены учеными относительно недавно. Натрий и калий были открыты в 1807 г. замечательным естествоиспытателем Гемфри Дэви — основателем электрохимии, учителем Майкла Фарадея. Оба элемента в виде простых веществ были получены им путем электролиза

едких щелочей. Это событие было воспринято в ученой среде как нечто невероятное: ведь до начала XIX в. едкие щелочи считались простыми, а следовательно, неразложимыми веществами. Открытие Дэви было признано выдающимся. Десять лет спустя, в 1817 г., шведский химик Ю. Арфведсон, занимаясь анализом минерала петалита (алюмосиликат), обнаружил литий. Металлический литий был получен год спустя Г. Дэви (от греч. литос — «камень»).

Рубидий и цезий открыты немецкими учеными Р.В. Бунзеном и Г.Р. Кирхгофом в 1860–1867 гг. с помощью разработанного ими метода спектроскопии.

Последний из щелочных металлов был обнаружен в 1939 г. Маргаритой Пере и назван исследовательницей в честь ее родины францием. Этот радиоактивный элемент никогда не получали в количествах, достаточных для того, чтобы его увидеть невооруженным глазом. В целом на Земле имеется менее килограмма этого элемента, поэтому о франции даже ученые могут рассказать не очень много.

Проблема. Почему, отправляясь в поход или собираясь долго пробыть на улице в солнечную жаркую погоду, полезно на завтрак съесть что-нибудь соленое и запить чаем?

§ 51. Металлы IIA-группы периодической системы Д.И. Менделеева и их важнейшие соединения

- Как обычно изменяются свойства металлических элементов одной подгруппы? Каковы причины такого изменения?
Что вам известно об оксидах и гидроксидах элементов главной IIA-группы?

Строение и свойства. В таблице 38 приведена характеристика *s*-элементов, образующих IIA-группу.

Все элементы IIA-группы двухвалентны, в соединениях они проявляют степень окисления +2.

Задание 1. Рассчитайте число нейтронов и протонов в ядрах атомов элементов. Проследите по таблице 37 характер изменения: а) ионных и атомных радиусов; б) значений энергии ионизации. Сделайте выводы. Что означают квадратные скобки, в которые заключено массовое число элемента № 88?

Задание 2. Рассмотрите таблицы 35 и 39. Сравните значения плотности и температуры плавления металлов IIA-группы. Наблюдаются ли в изменении физических свойств металлов IIA-группы те же закономерности, что характерны для IIA-группы? Покажите взаимосвязь строение – свойства на примерах металлов IIA-группы.

Как видим, *s*-элементы IIA-группы образуют весьма различные по свойствам простые вещества. *Бериллий* амфотерен. Он растворяется в кислотах и щелочах.

Таблица 38. Строение атомов элементов IIА-группы

Химиче- ский знак	Строение внешнего энергетического уровня электронной оболочки	Радиус, нм		Энергия ионизации, эВ	
		атома	иона	$Me \rightarrow Me^+$	$Me \rightarrow Me^{2+}$
${}_{\text{4}}^{\text{9}}\text{Be}$	$\dots 2s^2$	0,113	0,034	9,32	18,21
${}_{\text{12}}^{\text{24}}\text{Mg}$	$\dots\dots 3s^2$	0,160	0,074	7,64	15,08
${}_{\text{20}}^{\text{40}}\text{Ca}$	$\dots\dots\dots 4s^2$	0,194	0,104	6,11	11,87
${}_{\text{38}}^{\text{88}}\text{Sr}$	$\dots\dots\dots\dots 5s^2$	0,215	0,120	5,69	11,03
${}_{\text{56}}^{\text{137}}\text{Ba}$	$\dots\dots\dots\dots\dots 6s^2$	0,221	0,138	5,21	9,95
$[{}_{\text{88}}^{\text{226}}]\text{Ra}$	$\dots\dots\dots\dots\dots\dots 7s^2$	0,235	0,144	5,28	10,14

На внешнем электронном уровне: ns^2

Степени окисления:

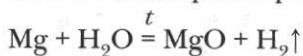
Формы соединений:

${}^0\text{Me}$	MeO – оксиды,	Me(OH) ₂ – гидроксиды,
	Me _n A _m – соли	

Таблица 39. Некоторые особенности строения и физических свойств металлов, образованных s-элементами II группы периодической системы

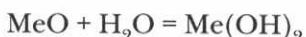
Символ	Тип химиче- ской связи	Вид кристаллической решетки	Физические свойства			
			цвет	плотность, г/см ³	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Be	Металли- ческая	Гексагональная	Серебристо- серый	1,85	1285	2970
Mg	То же	То же	Серебристо- белый	1,74	651	1107
Ca	»	Гранецентриро- ванный кубический	То же	1,54	850	1480
Sr	»	То же	»	2,63	770	1380
Ba	»	Объемноцентриро- ванный кубический	»	3,76	710	1640
Ra	»	То же	»	6	960	1536

Магний хорошо вам знаком. Это весьма мягкий пластичный металл с поверхностью, покрытой оксидной пленкой, которая препятствует растворению металла в воде. При нагревании магний взаимодействует с водой:

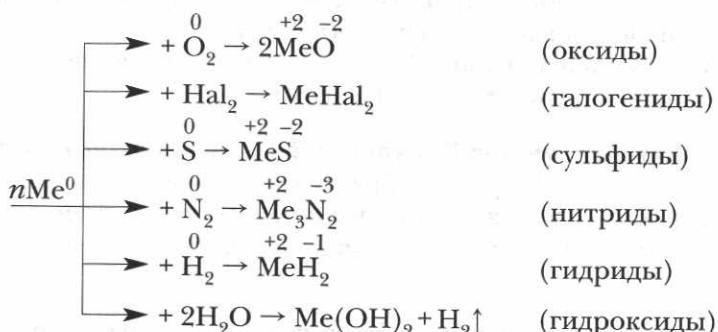


Горение магния на воздухе сопровождается ослепительной вспышкой и образованием значительного количества теплоты. Подсчитано, что световой и тепловой энергии, выделяющейся при сгорании всего 4 г магния, достаточно, чтобы разогреть до кипения 100 мл ледяной воды.

Кальций, стронций, барий очень схожи по свойствам. Их оксида (земли) растворяются в воде с образованием щелочей, поэтому их и называют **щелочноземельными металлами**:



Щелочноземельные металлы легко окисляются, разлагают воду с выделением водорода, при нормальных условиях вступают в реакции с активными неметаллами, при нагревании — с неактивными:



Реакционная способность в ряду Ca–Sr–Ba возрастает. Заметно усиливается активность реакций взаимодействия с кислородом, водой. Барий способен даже к самовоспламенению от удара. Ясно, что хранение этих металлов в небольших количествах (их хранят под слоем обезвоженного минерального масла или керосина) и их применение требуют особой осторожности.

Применение. Все металлы (за исключением бария) находят широкое применение.

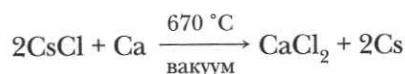
Бериллий и магний используются в качестве добавок к сплавам.

■ Бериллий обладает поистине уникальным комплексом свойств. Необычность характеристики этого серебристо-серого металла состоит в соединении, казалось бы, несовместимого. Он весьма легкий ($\rho = 1,82 \text{ г}/\text{см}^3$) и очень твердый (режет стекло), прочный, но хрупкий, кроме того, теплостойкий, теплоемкий, коррозионноустойчивый. Высокие жаропрочность и теплоемкость позволяют использовать бериллий и его соединения при изготовлении теплозащитных конструкций для космических кораблей. Сплавы бериллия легки, тверды, жаростойки и коррозионноустойчивы. Знаменитые

бериллиевые бронзы (2,5 % Be) можно прокатывать в ленты толщиной 0,1 мм, причем их прочность на разрыв выше, чем у стали, а по мере старения она возрастает.

Бериллий и его соединения используют в атомных реакторах, рентгенотехнике, радиоэлектронике. К сожалению, для широкого применения этого ценнейшего металла существуют препятствия: он хрупок, ядовит и очень дорог. Тем не менее его все же применяют для создания бытовых товаров. Из сплава бериллия, никеля и вольфрама в Швейцарии делают пружины для часов, некоторые шариковые ручки имеют втулки пишущих механизмов из сплава меди и бериллия. Оксид бериллия BeO — очень тугоплавкое ($t_{пл} = 2570^{\circ}\text{C}$), химически устойчивое вещество, проявляющее амфотерные свойства.

Магний и кальций применяются в металлургии как восстановители для получения ценных металлов. Например:



Стронций выполняет роль восстановителя в производстве урана. Способность щелочноземельных металлов активно соединяться с кислородом и азотом служит основой для использования их в качестве *геттеров* — веществ, служащих для создания вакуума в электроприборах (они химически связывают остатки газов, которые невозможно откачать насосом).

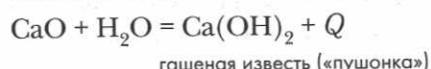
Важнейшие соединения s-элементов II группы. Обладая высокой реакционной способностью, s-элементы II группы образуют огромное количество соединений. Из их числа в качестве важнейших выберем **оксиды, основания и соли**. Некоторые данные об их физико-химических свойствах приведены в таблице 40.

■ Большая часть соединений, приведенных в таблице, находит широкое применение. Так, оксид магния (или жженая магнезия) используется в производстве цементов и огнеупорного кирпича, в резиновой промышленности (наполнитель), а в медицине — как лечебное средство при повышенной кислотности и отравлениях кислотами.

Одно из наиболее известных с глубокой древности веществ — известь. Ее умели вырабатывать еще в странах Междуречья и Древнем Египте. Традиционно негашеную (это название дано ей во II веке н. э. врачом римской армии Диоскоридом) известь получали прокаливанием известняка:



Процесс взаимодействия оксида кальция с водой, сопровождающийся интенсивным выделением тепла, сильным разогреванием смеси, называется **гашением извести**:



В результате гашения образуется гидроксид — рыхлый порошок белого цвета (пушонка).

Таблица 40. Физико-химические свойства оксидов и гидроксидов 8-элементов ПА-группы

Соединения	Характер свойств	Растворимость в воде	Температура плавления, °C	Усиление		
				основных свойств	растворимости	термостойкости
Оксиды						
BeO	Амфотерный	Нерастворим	2570			
MgO	Основный	То же	2850			
CaO		Растворим, процесс экзотермический, протекает очень энергично	2614			
SrO	То же	То же	2430			
BaO	»	»	1923			
Гидроксиды						
Be(OH) ₂	Амфотерный	Нерастворим				
Mg(OH) ₂	Основный	То же				
Ca(OH) ₂	То же	Малорастворим				
Sr(OH) ₂	»	Растворим				
Ba(OH) ₂	Щелочь	То же				

Гидроксид кальция в растворе способен связывать углекислый газ, превращаясь в нерастворимый карбонат кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Этим объясняются вяжущие свойства гашеной извести, благодаря которым она вот уже многие тысячелетия применяется в строительстве. Но не только в строительстве.

Соли всех металлов ПА-группы *придают пламени яркую окраску*. Поэтому издавна их применяют в пиротехнике для изготовления фейерверков. Соединения кальция окрашивают пламя в оранжево-красный цвет, стронция — в карминно-красный, бария — в желто-зеленый.

Сульфаты бария и магния применяются в медицине. Соли стронция используются для получения прочных, относительно дешевых и очень красивых глазурей — блестящих покрытий художественных и бытовых керамических изделий.

Хорошо известна способность прокаленного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ быстро затвердевать. Благодаря этому свойству он нашел применение в медицине, архео-

логии, искусстве. Химическая сущность процесса затвердевания выражается следующим уравнением:



Основные понятия. Щелочноземельные металлы • Важнейшие соединения металлов VA-группы (оксиды, основания, соли)

Вопросы и задания

- ▲ 1. При выплавлении меди и бронзы нередко приходится иметь дело с нежелательными примесями (H_2 , N_2 и т. д.). Как вы думаете, зачем в расплав добавляют стронций?
- ▲ 2. Охарактеризуйте свойства оксидов и гидроксидов рассматриваемых элементов.
- 3. Сравните по химическим свойствам оксиды и гидроксиды бериллия, магния и кальция.
- 4. Составьте уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:
 $\text{BeF}_2 \rightarrow \text{Be} \rightarrow \text{BeO} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{BeO}_2$
- 5. Выполните цепь превращений:
$$\begin{array}{ccc} \text{Ba} & \rightarrow & \text{Ba}(\text{OH})_2 & \rightarrow & \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \\ & \downarrow \swarrow & & & \downarrow \\ \text{BaO} & & & & \text{BaSO}_4 \end{array}$$
- 6. Еще до получения стронция в чистом виде его соли применялись в пиротехнике, особой популярностью пользовался нитрат. Почему? Ответ подтвердите уравнением реакции.

§ 52. Распространение и роль металлов IIА-группы в природе. Жесткость воды

Какие из элементов IIА-группы наиболее распространены в природе?

В каких формах встречаются эти элементы в природе?

Концентрация солей в водах различных морей различна. Почему?

Металлы IIА-группы не встречаются в природе в свободном виде. Причина этого в их высокой химической активности. Зато геологическая роль их соединений исключительно велика. Вам известны такие горные породы, как мел, известняки, мрамор, — все они в основном образованы карбонатом кальция. В целом наиболее распространенными являются кальций и магний, а стронций и бериллий относятся к редким в природе элементам.

Соединения кальция и магния в большом количестве содержатся в живых организмах и природных водах, как в морских, так и в пресных. В морской воде в среднем содержится 0,38 % хлорида магния.

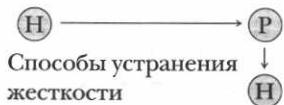
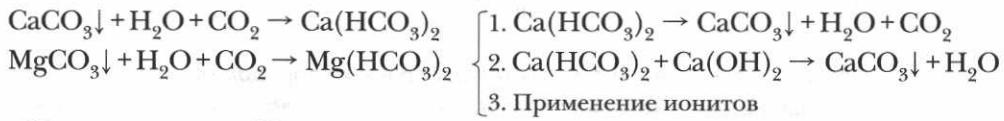
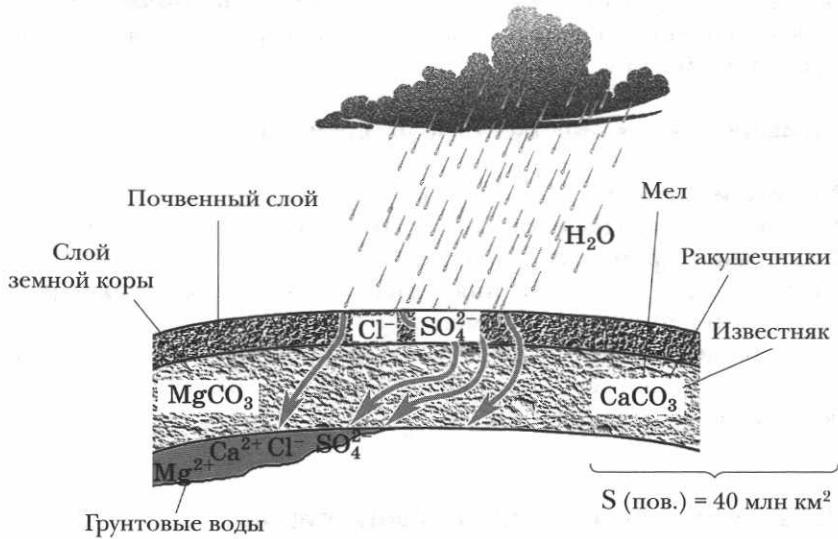


Рис. 78. Жесткость воды и способы ее устранения

Особый интерес представляет понятие о так называемой **жесткости** пресной воды.

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция и магния. Как они попадают в воду? Рассмотрите рисунок 78.

Часть дождевых вод превращается в грунтовые воды. Они, в свою очередь, протекая в недрах Земли, соприкасаются с минералами кальция и магния, вымывая из них мелкие частички. В воде, насыщенной углекислотой (каковы источники CO_2 , как происходит это насыщение?), нерастворимые карбонаты кальция и магния (средние соли) растворяются, так как превращаются в кислые соли (см. уравнения 1 и 2 на рис. 78). В таком растворимом виде гидрокарбонаты металлов остаются в воде и обуславливают ее **временную жесткость**. При кипячении воды гидрокарбонаты разлагаются и выпадают в осадок (вспомните накипь на стенах чайника). Нарастание таких осадков на стенах паровых котлов, труб неминуемо ведет к авариям. Это является серьезной причиной необходимости устранения жесткости воды.

Помимо временной, существует еще так называемая **постоянная жесткость**, обусловленная присутствием в природной воде растворимых хлоридов и сульфатов кальция и магния.

Основные понятия. Жесткость воды: временная, постоянная

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие свойства известняков способствуют их растворению в воде?
- 2. Составьте формулы средних и кислых карбонатов, фосфатов и сульфатов кальция и магния. Что вы можете сказать об их распространении в природе и применении?
- 3. В чем сущность химических реакций, производимых с целью устранения временной жесткости воды? Напишите их уравнения и укажите условия протекания.

Роль металлов IIА-группы в живой природе

(Дополнительный материал к § 52)



Почему мел и известняк называют осадочными породами?

Как используется кальций позвоночными и беспозвоночными животными?

Описание биологических функций элементов главной подгруппы второй группы — трудная задача ввиду множественности этих функций. Поэтому пока ограничимся лишь некоторыми особенно значимыми фактами, которые помогут вам оценить важность изучаемых металлов для живой природы, но, к сожалению, не создадут достаточно полной картины, отражающей их истинное значение для жизни на Земле.

Кальций и магний — важнейшие биогенные элементы. Они входят в состав любого живого организма, но роли выполняют, естественно, различные. Магний принимает самое активное участие в фотосинтезе, каждая молекула хлорофилла содержит атом магния. Его массовая доля в пигменте, окрашивающем растения в зеленый цвет, составляет 2 %.

Магний содержится в крови человека, он необходим для нормальной сердечно-сосудистой деятельности. Медиками установлено, что недостаток этого элемента в организме повышает предрасположенность к инфарктам. При переутомлении у человека наблюдается заметное снижение содержания магния в крови. Значит, для поддержания работоспособности и здоровья важно поддерживать запасы магния в организме. Делать это легко: в картофеле, помидорах, капусте, персиках и абрикосах содержится значительное количество этого элемента.

Биологическая роль кальция известна: его фосфаты входят в состав костной ткани всех позвоночных организмов, придавая ей прочность и твердость. Суточная норма потребления кальция человеком — 0,7 г. Многие беспозвоночные организмы (моллюски, иглокожие, членистононогие) используют соединения кальция для строительства наружных скелетов и панцирей.

Схема 7. Схема миграции стронция



Кальций и стронций схожи по многим свойствам. В частности, стронций (как аналог кальция) способен активно участвовать в обмене веществ живых организмов и откладываться в костной ткани, замещая кальций. Это имеет опасные последствия: в результате осуществляемых на Земле ядерных реакций (например, во время испытания ядерного оружия) образуется более 200 радиоактивных изотопов различных химических элементов. Большая их часть — короткоживущие. А вот изотоп стронция-90 имеет период полураспада 27,7 года. Атомы этого изотопа активно действуют на все живое: в первую очередь они накапливаются в костной ткани. Результаты такого накопления очень страшны. Организм начинает подвергаться длительному радиоактивному воздействию, под влиянием которого развиваются раковые опухоли, разрушаются кроветворные органы. Стабильные изотопы стронция постоянно присутствуют в живых организмах, не принося им вреда (схема 7). Некоторые из обитателей морей аккумулируют в себе атомы стронция. Известен вид радиолярий (планктонных морских организмов), скелет которых полностью строится из сульфата стронция. Минерал целестин, по всей видимости, представляет собой окаменевшие скопления таких радиолярий.

Бериллий и барий не имеют столь значительного распространения в живой природе. Их соединения ядовиты для человека.

§ 53. Алюминий



Что вам известно о физических свойствах алюминия и его применении?

Алюминий — один из наиболее распространенных в природе элементов. На его долю приходится 8,13 % массы земной коры. В основном он сосредоточен в минералах, называемых алюмосиликатами. К их числу относятся как обыкновенные глины и слюда, так и замечательные драгоценные камни, такие как гранат, берилл, топаз. Обратитесь к схеме 8, где дана характеристика алюминия.

Важнейшими минералами алюминия, имеющими промышленное значение, являются **бокситы** ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), **криолит** (Na_3AlF_6) и др.

Схема 8. Характеристика алюминия как химического элемента и как простого вещества

Al — химический элемент	Al — простое вещество
$^{27}_{13}\text{Al}$ Положение в периодической системе: 3-й период, IIIA-подгруппа Электронное строение атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ Свойства: 1) валентность: III 2) степени окисления: 0, +3 3) формы соединений амфотерны: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Al(OH)}_3 \end{array} \right.$	Строение 1. Металлическая связь 2. Гранецентрированная кубическая кристаллическая решетка Свойства: блестящий металл серебристо-белого цвета, легкий, $\rho = 2700 \text{ кг/m}^3$, $t_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$, высокопластичный, характеризуется высокой электро- и теплопроводностью

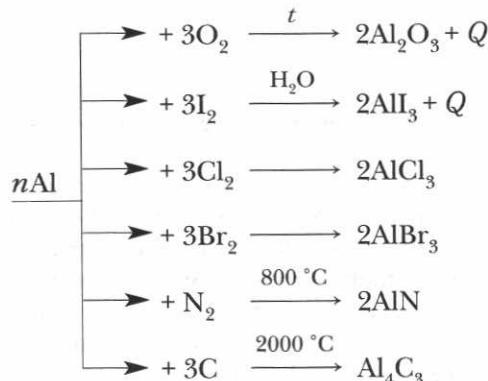


Лабораторный опыт. Изучение свойств алюминия. Рассмотрите образцы алюминиевой фольги и проволоки. Несколько раз согните и разогните проволоку. О каком свойстве алюминия позволяют судить эти действия? Поцарапайте поверхностную оксидную пленку на проволоке. Что вы наблюдаете?

На поверхности алюминия тонкая и прочная, но отслаивающаяся при механическом воздействии (сгибании – разгибании) пленка. Ее толщина всего 0,00001 мм, но она надежно защищает металл от атмосферных воздействий, обеспечивая высокую коррозионную устойчивость.

Химические свойства алюминия

1. Отношение к простым веществам:



2. Взаимодействие со сложными веществами:

а) взаимодействие с водой

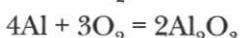


Лабораторный опыт. Окисление алюминия. Полученный от лаборанта кусочек алюминиевой проволоки зачистите с целью удаления оксидной пленки и поместите в стакан с водой.

Наблюдайте выделение водорода и образование студенистого осадка гидроксида алюминия. Когда наберется достаточно много осадка, извлеките проволоку из воды, обсушите фильтровальной бумагой и положите на подставку. Через несколько минут рассмотрите образовавшийся на поверхности алюминия оксид.

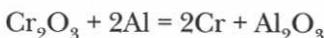
Зарисуйте алюминиевую проволоку до опыта и после него.

Сущность процессов выражается уравнениями:



■ 6) взаимодействие с оксидами металлов — алюмотермия (алюминотермия)

Вследствие высокого сродства алюминия к кислороду этот металл способен восстанавливать многие другие металлы (вольфрам, ванадий, хром) из их соединений:



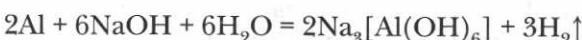
в) взаимодействие с кислотами и щелочами

Алюминий реагирует с соляной и разбавленной серной кислотами:

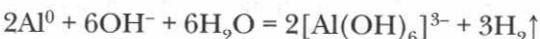


но не взаимодействует при нормальных условиях с очень разбавленными и концентрированными растворами азотной кислоты (пассивируется).

После удаления оксидной пленки алюминий активно взаимодействует со щелочами, образуя комплексные соединения (гексагидроксоалюминаты). Сущность процесса взаимодействия алюминия со щелочью можно выразить следующим уравнением реакции:



гексагидроксо-
алюминат
натрия

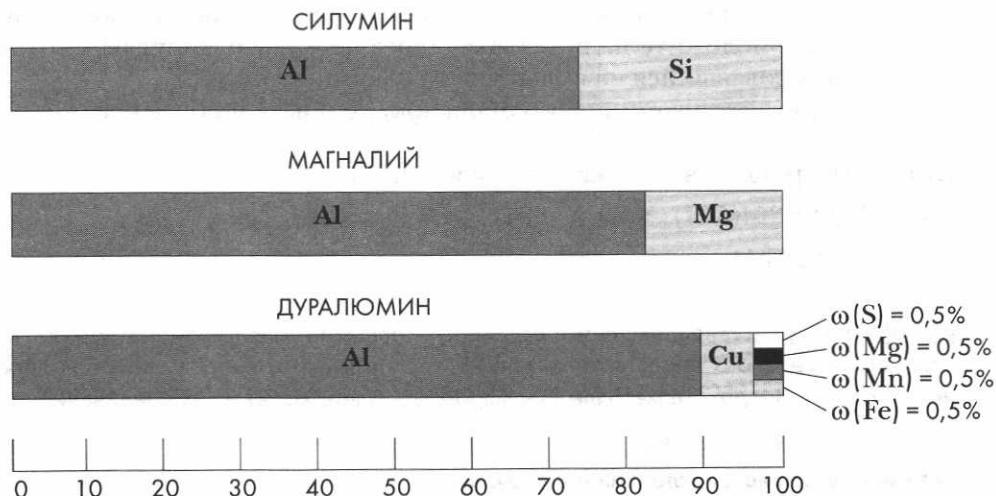


В виде порошкообразного вещества алюминий был впервые получен в 1827 г. немецким ученым Фридрихом Вёлером. Очень сложной оказалась задача получения его в виде слитка. 18 лет упорного труда позволили исследователю приготовить его в виде маленьких, размером с булавочную головку гранул. Новый металл оказался красивым, похожим на серебро, но значительно более легким. Эти ценные качества определили его стоимость: в конце XIX — начале XX в. алюминий ценился выше золота.

После того как были найдены технологии его получения в больших количествах, он быстро подешевел и приобрел широкую популярность. Первенцем алюминиевой промышленности в нашей стране стал Волховский алюминиевый комбинат, давший первые слитки серебристого металла 14 мая 1932 г.

Основная масса алюминия используется для изготовления легких сплавов (схема 9).

Схема 9. Состав сплавов на основе алюминия



Высокая электропроводность алюминия (по этому качеству он уступает лишь серебру и меди) в сочетании с его легкостью позволяет широко применять его в электротехнике. Тончайший порошок алюминия используется в изготовлении горючих и взрывчатых смесей, для получения серебристой краски, устойчивой к атмосферным воздействиям. Фольга толщиной 0,005 мм широко употребляется в пищевой и фармацевтической промышленности для упаковки лекарств и продуктов питания.

Оксид и гидроксид алюминия. В природе существует несколько различающихся по строению модификаций **оксида алюминия**. Наиболее устойчива модификация, называемая *корундом*. Минерал корунд характеризуется значительной твердостью. Его мелкокристаллические непрозрачные разновидности серовато-черного цвета называют *наждаком* и применяют в качестве абразивного материала.

- Корунд удивительно многолик. В коллекции минералогического музея Санкт-Петербургского горного института хранятся корунды более 40 оттенков: красных, синих, зеленых, оранжевых, желтых цветов.
- Наиболее драгоценными корундами являются рубины и сапфиры. Их окраска, как и во всех прочих случаях, обусловлена различными примесями.

Так, Cr^{3+} придает камню красный цвет (рубин), а Ti^{4+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} придают синий цвет (сапфир).

Эти разновидности благородного корунда наряду с алмазом и изумрудом занимают высшее место в классификации драгоценных камней.

Оксид алюминия является основной составной частью глинистых минералов: *глин, нефелина, бокситов* (табл. 41).

Таблица 41. Основные минералы алюминия

Минерал	Состав
Глины (в основном)	$\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$
Нефелин	$\left[\begin{array}{l} \text{K}_2\text{O} \\ \text{Na}_2\text{O} \end{array} \right] \cdot \boxed{\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}$
Бокситы (содержат от 30 до 60 % Al_2O_3)	$\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$

Оксид алюминия нерастворим в воде, амфотерен. Он сплавляется с твердыми КОН и NaOH, взаимодействует с кислотами и щелочами.

Задание. Составьте уравнения реакций, отражающих химические свойства оксида алюминия.

Гидроксид алюминия – полимерное соединение, имеющее слоистое строение.

 **Лабораторный опыт. Свойства гидроксида алюминия.** Получите гидроксид алюминия, добавляя к раствору хлорида алюминия по каплям раствор гидроксида аммония (слабое основание), и разделите его на две порции. К первой прилейте раствор соляной кислоты, ко второй – раствор едкого натра. Что наблюдаете? О каком свойстве гидроксида алюминия это свидетельствует?

Соли алюминия. К наиболее известным и широко применяющимся солям алюминия относятся хлорид и сульфат алюминия, а также алюмокалиевые квасцы.

Сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ применяется в очистке и приготовлении некоторых сортов бумаги, а хлорид алюминия – как катализатор.

Основные понятия. Оксид алюминия • Гидроксид алюминия • Бокситы • Криолит

Вопросы и задания

- ▲ 1. Когда в 1855 г. на Парижской выставке был выставлен алюминиевый слиток, на него смотрели как на редчайшую драгоценность. Чем это можно объяснить?
- 2. «Алюмен» означает «квасцы». Двойные соли алюминия использовались с глубокой древности. Их применяли в качестве проправы при крашении тканей (для более прочного связывания краски), для обработки древесины. Македонский царь Архелай приказал обмазать деревянные стены укреплений квасцами. Персам так и не удалось поджечь греческую крепость. Какие качества придает древесине двойная соль алюминия? Знаете ли вы о современном использовании квасцов?
- 3. Какой из наборов веществ следует взять для получения наибольшего числа амфотерных гидроксидов? Составьте план их получения и уравнения реакций:
 - а) NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, KOH , CuCl_2 ;
 - б) SnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, KOH , ZnCl_2 ;
 - в) AlCl_3 , CrCl_3 , MgSO_4 , NaOH .

Металлы IVA-группы, принадлежащие к *p*-элементам

(Дополнительный материал к § 52–53)

Особый интерес среди *p*-элементов представляют **олово и свинец**. Это металлы древнейших цивилизаций. Свинец служит более 8 тыс. лет, а олово — не менее 4,5 тыс. лет.

Свинец представляет собой тяжелый ($\rho = 11,34 \text{ г}/\text{см}^3$) металл темно-серого цвета, покрытый с поверхности синевато-серой оксидной пленкой. Он относительно мягок, его можно прокатывать в тонкие листы. Это свойство использовалось еще в древности, например при изготовлении свинцовых труб для древнеримского водопровода. Трубы первого российского водопровода, построенного в 1633 г. для обслуживания Московского Кремля, также были изготовлены из свинца. Разумеется, качество воды в результате резко ухудшилось: концентрация свинца в воде в 833 раза превышала современные предельно допустимые нормы.

В наше время использование олова и свинца в быту резко сократилось. Оловянная посуда (в ней содержался свинец) была вытеснена фарфоровой и фаянсовый, оловянные ложки — мельхиоровыми (примерно с 1825 г.). Сегодня олово в основном используется для лужения железа. Последнее называется белой жестью и используется в консервной промышленности. Фольга из олова — станиоль — применяется в электротехнике.

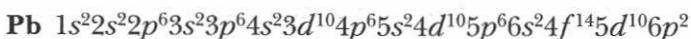
Основная область применения свинца и олова — изготовление сплавов.

Соединения, в которых олово и свинец проявляют степень окисления +2, более устойчивы и многообразны (схема 10).

К наиболее известным солям свинца относятся: карбонат свинца PbCO_3 , с давних пор использовавшийся для приготовления красок — бытовых и художественных; ацетат

Схема 10. Строение атомов олова и свинца

Строение внешней электронной оболочки атомов олова и свинца:



На внешнем энергетическом уровне имеется по 4 электрона, что обуславливает наличие переменных степеней окисления и образование двух рядов соединений:



свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, или свинцовый сахар (имеет сладкий вкус), применяющийся при крашении тканей. В античные времена и Средневековье им подслащивали виноградное вино. Ядовитость соединений свинца была выявлена относительно давно, и в XVI в. в Германии дважды принимали законы, карающие смертной казнью за подмешивание вино свинца.

Оксиды и гидроксиды олова и свинца. Оксиды Sn (II) и Pb (II) – SnO и PbO – амфотерные соединения. Они малоактивны, нерастворимы в воде. Их гидроксиды $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ также амфотерны и нерастворимы в воде, растворяются в кислотах и щелочах.

Оксиды Sn (IV) и Pb (IV) – SnO_2 и PbO_2 – кислотные соединения.

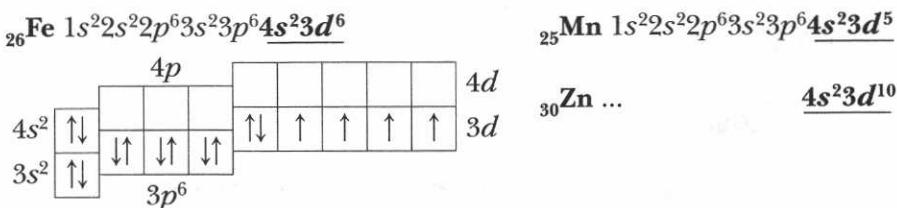
Гидроксиды Sn (IV) и Pb (IV) называются соответственно оловянными и свинцовыми кислотами. Их состав отвечает формулам $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{PbO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В индивидуальном состоянии их выделить трудно – при получении образуются студенистые осадки переменного состава.

Все соединения свинца (IV) – очень сильные окислители.

§ 54. Металлы, принадлежащие к *d*-элементам. Железо и его важнейшие соединения

На основании каких общих признаков строения атомов элементы вставных декад больших периодов могут быть объединены в одну группу?

Для элементов побочных подгрупп характерна общая особенность: электроны заполняют в их атомах не внешний, а *предвнешний подуровень* энергетического уровня. Например, в атомах железа (элемента № 26) после заполнения $4s$ -подуровня очередной электрон помещается не на внешний $4p$ -подуровень – четвертый энергетический уровень электронной оболочки, а на третий – предвнешний, на свободную *d*-орбиталь:



На внешнем уровне *d*-элементов, как правило, сохраняется два *s*-электрона. Все ***d*-элементы** проявляют металлические свойства. *Валентными в их атомах являются энергетически близкие s- и p-орбитали внешнего и d-орбитали предвнешнего энергетических уровней*. Это обуславливает следующие **особенности *d*-элементов**.

1. В периодической системе *d*-элементы располагаются между *s*- и *p*-элементами, являясь элементами побочных подгрупп.

2. *d*-Элементы проявляют металлические свойства, а образуемые ими простые вещества – металлы.

3. Большинство *d*-элементов проявляет переменные степени окисления и образует несколько рядов соединений, различных по кислотно-основным свойствам.

4. В побочных подгруппах (в отличие от главных подгрупп) химическая активность металлов уменьшается с увеличением порядкового номера.

5. С увеличением значения степени окисления металла происходит ослабление основных и усиление кислотных свойств у образуемых ими оксидов и гидроксидов.

Металлы, образованные *d*-элементами, многочисленны и разнообразны по свойствам. Многие из них (хром, титан, цинк, медь) находят широкое применение и составляют незаменимую основу современной техники.

Железо как химический элемент и простое вещество

Назовите области применения чистого железа.

■ В истории развития человечества принято выделять три эпохи: каменный, бронзовый и железный века. Термин «железный век» введен в науку в середине XIX в. датским ученым, археологом К.Ю. Томсеном. Для этого периода определены следующие временные границы: от IX–VIII вв. до н. э. и по сегодняшний день.

Железо на Земле встречается повсеместно, на его долю приходится 4,5 % атомов земной коры. Оно есть почти во всех глинах, песках, горных рудах. В некоторых местах оно образует мощные скопления руд. Организм взрослого человека содержит около 3 г железа. Но все это — в связанном виде. Чистое железо на Земле имеет преимущественно метеоритное происхождение (на поверхность нашей планеты ежегодно падает до 3000 т метеоритного вещества).

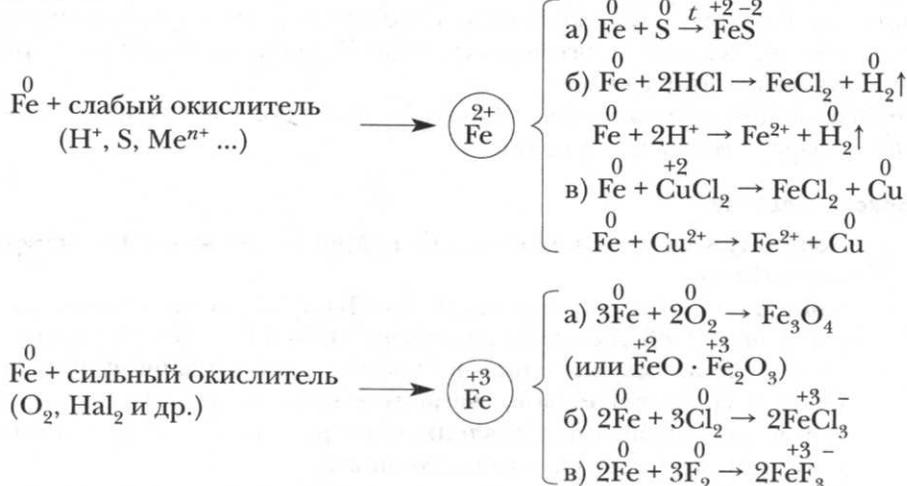
Ценные качества железа побудили человека еще во II тысячелетии до н. э. направить огромные усилия на нахождение способов его получения (восстановления) из руд.

Важнейшие железные руды: магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$); красный железняк (гематит) Fe_2O_3 ; бурый железняк (лимонит) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; пирит FeS_2 .

Физические свойства. Железо — блестящий серебристо-белый, легко намагничивающийся и размагничивающийся металл. Оно обладает рядом ценных качеств: пластичностью, способностью легко коваться как в холодном, так и в нагретом состоянии, поддается волочению, прокатке и штамповке. Температура его плавления 1539 °C, температура кипения 3200 °C.

Способность железа растворять углерод и другие вещества служит основой для получения многочисленных железных сплавов.

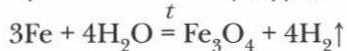
Химические свойства. Железо легко вступает во взаимодействие со многими веществами.



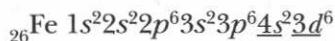
Как видно из приведенных примеров, степень окисления железа в продуктах реакций зависит от силы окислителя, с которым оно вступает во взаимодействие.

■ Железо не реагирует с холодными концентрированными серной и азотной кислотами. Оно пассивируется вследствие образования на поверхности металла защитных оксидных пленок. Поэтому безводную серную кислоту можно хранить и перевозить в стальной таре. Разбавленная азотная кислота взаимодействует с железом с образованием солей железа (III), восстанавливаясь до NH_3 или N_2O и N_2 .

При высокой температуре ($700\text{--}900^\circ\text{C}$) железо реагирует с парами воды:

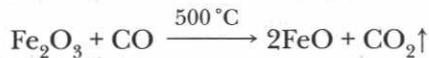


Важнейшие соединения железа. В соединениях железо проявляет следующие степени окисления: +2, +3 и реже +6:



(+2)	(+3)	(+6)
FeO	Fe_2O_3	K_2FeO_4
Fe(OH)_2	Fe(OH)_3	BaFeO_4

Оксиды железа. **Оксид железа (II)** — порошок черного цвета. Его получают, нагревая оксид железа (III) в атмосфере угарного газа:



Солеобразующий оксид железа (III) — порошок коричневого цвета, самое устойчивое кислородсодержащее соединение железа. Он применяется в качестве прочной и устойчивой к свету краски, называемой *железным суриком*. Сурик как универсальный краситель используется для окрашивания вагонов, локомотивов, цемента, почтового сургуча. Издавна на его основе приготавливают художественные краски.

Солеобразующий оксид железа Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) получается при сгорании железа в атмосфере (избытке) кислорода.

Гидроксиды железа



Лабораторные опыты. Получение гидроксидов железа и изучение их свойств.

Опыт 1. Получите гидроксиды железа (II) и (III) из растворов соответствующих солей. Для этого к растворам солей Fe^{2+} , Fe^{3+} прилейте раствор щелочи. Сравните полученные осадки по внешнему виду.

Опыт 2. Исследуйте свойства полученных соединений в соответствии со схемой, представленной на рисунке 79. Перед началом работы определите цель каждого опыта.

По всей видимости, за то время, которое вы затратили на выполнение опытов, цвет гидроксида железа (II) изменился: сначала он приобрел зеленоватый оттенок, затем зеленая окраска усилилась и постепенно перешла в бурую. Это объясняется тем, что гидрок-

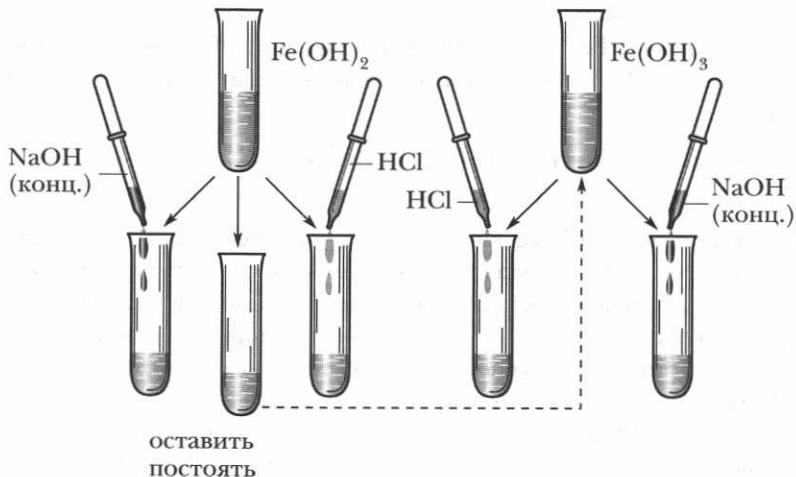
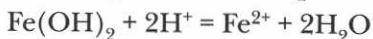
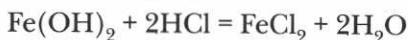


Рис. 79. Схема выполнения лабораторного опыта 2

сид железа(II) на воздухе быстро окисляется в соответствии с уравнением реакции:

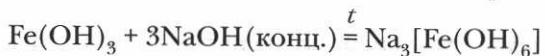


Гидроксид железа(II) легко вступает во взаимодействие с минеральными кислотами, образуя соли:

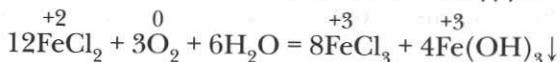


Гидроксид железа(II) не взаимодействует с растворами щелочей. Он представляет собой нерастворимое основание.

Красно-бурый **гидроксид железа(III)** – еще более слабое основание. Он взаимодействует с кислотами и с концентрированными растворами щелочей, проявляя слабые амфотерные свойства и образуя комплексные соединения (гидроксокомплексы), аналогичные гидроксокомплексам алюминия:

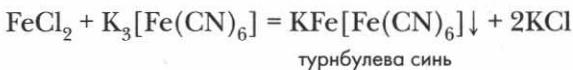


■ **Соли железа.** При взаимодействии железа с растворами кислот образуются **соли железа(II)**. Как и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, они неустойчивы и легко окисляются. При стоянии на воздухе их растворы изменяют окраску из-за частичного окисления железа сначала с серой на зеленоватую, а затем на бурую:



Здесь Fe^{2+} — восстановитель.

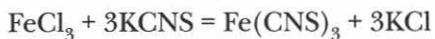
Реактивом на ионы Fe^{2+} служит гексацианоферрат(III) калия, или *красная кровяная соль* $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При их взаимодействии выпадает темно-синий осадок *турнбулевой сини*:



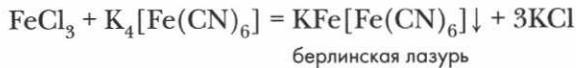
Среди солей железа(III) выделим несколько наиболее широко употребляемых. Хлорид железа(III) FeCl_3 — очень гигроскопичное темно-коричневое кристаллическое вещество, распывающееся на воздухе, легко превращается в буро-оранжевые кристаллогидраты, содержащие различное количество воды. Он применяется при очистке воды, для проправливания тканей при их окрашивании. Проправливание осуществляют с целью более прочного закрепления краски на поверхности ткани.

Сульфат железа(III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — очень гигроскопичные, распывающиеся на воздухе кристаллы, как и FeCl_3 , применяется при очистке воды, а также для травления металлов. Для соединений Fe^{3+} характерны окислительно-восстановительные реакции, в которых они выступают в роли окислителей.

Для обнаружения ионов Fe^{3+} используют несколько реактивов. Одним из наиболее чувствительных, позволяющих обнаружить даже следы, является роданид калия или аммония (KCNS или NH_4CNS), дающий с ионом Fe^{3+} кроваво-красный тиоцианат железа $\text{Fe}(\text{CNS})_3$:



Применяют для этого также *желтую кровяную соль* — гексацианоферрат(II) калия $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при этом образуется синий осадок берлинской лазури:

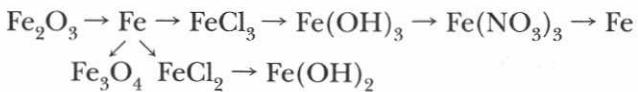


Лабораторный опыт. Качественная реакция на ион Fe^{3+} . Проделайте качественную реакцию на ион Fe^{3+} . Для этого к раствору хлорида железа(III) прилейте несколько капель раствора роданида калия KCNS . Что наблюдаете? Составьте уравнение реакции в полной и сокращенной ионной форме.

Основные понятия. *d*-Элементы • Оксиды железа • Гидроксиды железа • Соли железа • Железные руды • Свойства железа • Красная кровяная соль • Турнбулева синь • Желтая кровяная соль

Вопросы и задания

- ▲ 1. Охарактеризуйте распространение железа в природе.
- 2. Дайте сравнительную характеристику свойств оксидов железа.
- 3. Составьте уравнения реакций в соответствии со следующей схемой превращений:



4. Железный купорос, применяющийся в производстве чернил и красок, при окрашивании тканей, получают растворением обрезков стали в растворе серной кислоты. Составьте соответствующее уравнение реакции.
- * 5. Составьте сравнительную таблицу «Железо – химический элемент и простое вещество».

Практическая работа № 5

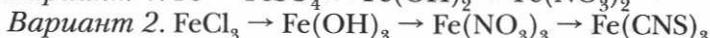
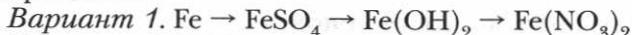
Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»

Цель работы: изучение свойств металлов и их соединений.

Последовательность выполнения работы. Работа выполняется по вариантам.

Задание 1

Используя необходимые реагенты и оборудование, выполните следующие превращения.



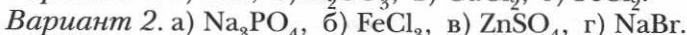
Задание 2

Приготовьте основание и исследуйте его свойства.



Задание 3

Предложите наиболее рациональный путь определения солей, растворы которых находятся в пронумерованных пробирках, составьте план исследования и выполните необходимые действия.



Оформите отчет о проделанной работе. Уравнения химических реакций запишите в полной и сокращенной ионной форме.

Раздел IV

Химия и жизнь

Глава 10

Человек в мире веществ

Химия – наука о веществах, которые постоянно нас окружают. Мы находимся в мире веществ. Они составляют основу пищи, одежды, лекарств, моющих средств, строительных материалов; входят в состав разных видов топлива; помогают выращивать хорошие урожаи и т. д. Однако есть вещества, которые загрязняют окружающую среду, неблагоприятно влияют на здоровье человека. И только химия способна создавать средства защиты и очистки природы от разных загрязнителей.

Рассмотрим значение этих веществ и материалов с позиции влияния их на жизнедеятельность человека, использования в экономике страны, а также охраны окружающей среды.

§ 55. Вещества, вредные для здоровья человека и окружающей среды

? Повторите свойства важнейших неорганических и органических веществ и их применение.

Научно-технический прогресс, неразумная деятельность человека нарушили взаимоотношения человеческого общества с природой, резко ухудшили состояние окружающей среды, поставили вопрос о выживании человечества. Низкий уровень химической грамотности людей снижает экологическую безопасность человека. Вы познакомились со многими неорганическими веществами: оксидами, кислотами, основаниями, солями. Хорошие знания о свойствах этих веществ, о последствиях их негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека обеспечат безопасность вашей жизнедеятельности. Важно уметь правильно использовать эти вещества, дозировать их, утилизировать отработанные вещества и материалы, бережно относиться к природе, жизни, здоровью.

Изучая химию, вы познакомились также и с некоторыми органическими соединениями. *Нефть, природный газ, каменный уголь* являются природными источниками углеводородов. Эти полезные ископаемые уже давно используются человеком как топливо в быту и промышленности, а также как сырье для химической переработки с целью получения необходимых веществ и материалов.

При горении природного газа образуется углекислый газ, повышенное содержание которого в атмосфере вызывает *парниковый эффект*, ведущий к потеплению климата на планете, а также оказывает негативное влияние на жизнедеятельность организмов, в том числе на здоровье человека.

Нефтедобыча и транспортировка нефтепродуктов являются мощными *источниками загрязнения окружающей среды*. Их вредное влияние на состояние почвы обусловлено образованием газонепроницаемой пленки на поверхности почвы. При разливе нефти и нефтепродуктов в морях и океанах поверхность воды покрывается слоем нефти до 1–3 мм. Он занимает обширные территории, резко уменьшая приток кислорода из атмосферы. Это губительно сказывается на жизни растений и животных. Страдают кожные покровы животных и птиц. Лишаясь пищи и кислорода, всё живое погибает. Разлив нефти приводит также к слепоте животных и к снижению фотосинтеза водных растений, так как уменьшает проникновение света в воду. Нефть содержит *токсические компоненты* (ароматические углеводороды), которые губительно действуют на растения и животные организмы (рис. 80).

В быту широко используются различные синтетические моющие средства, производство которых основано на продуктах переработки нефти. Это – различные стиральные порошки, отбеливатели, чистящие вещества и т. д. Их выпускают в виде порошков, жидкостей, паст. Домашние хозяйки соприкасаются с моющими средствами ежедневно. При этом надо помнить, что многие из них могут вызвать аллергическую реакцию. Стиральные порошки могут вызывать раздражение дыхательных путей. Некоторые моющие средства способны проникать в организм через кожу, что очень опасно для жизни человека. При использовании этими средствами необходимо соблюдать инструкции, которые всегда написаны на упаковках, пользоваться резиновыми перчатками при мытье и уборке. После чистки и мытья кухонной и столовой посуды необходимо тщательно смывать чистящие и моющие средства, так как они могут попасть в желудочно-кишечный тракт с пищей.

Наиболее крупным загрязнителем окружающей среды является *коксохимическое производство*. При коксовании каменного угля атмосфера загрязняется коксовым газом (оксиды углерода, аммиак, метан, сероводород, алканы и другие вещества), а также продуктами испарения каменноугольной смолы (фенол, нафталин). Компоненты каменноугольной смолы существенно загрязняют водоемы и подземные воды.

Производные углеводородов также отрицательно влияют на окружающую среду. Например, *фреоны* (фторхлоруглеводороды), которые широко применялись в холодильной и парфюмерно-косметической промышленности до недавнего времени. Обладая высокой летучестью и попадая в атмосферу, они разлагаются под действием ультрафиолетовых лучей с образованием большого

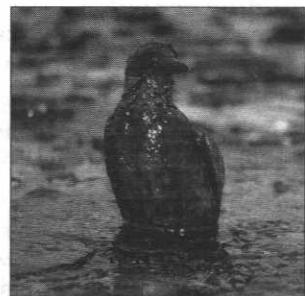


Рис. 80. Водоплавающие птицы страдают и гибнут при разливе нефти

числа различных соединений и свободных радикалов, которые активно взаимодействуют с озоном, разрушают защитный озоновый слой атмосферы Земли, что ведет к увеличению числа раковых заболеваний у людей. В настоящее время применение фреонов все больше ограничивается, им на смену пришли хладагенты нового поколения, разработанные в девяностых годах прошлого века, которые не разрушают озоновый слой. Ученые прогнозируют восстановление озонового слоя в ближайшие полвека.

Для борьбы с вредителями сельскохозяйственных растений используются **пестициды** (ядохимикаты), которые позволяют сберечь до сотни тонн урожая в год. Однако они вызывают серьезные экологические проблемы. Пестициды накапливаются в почве и сохраняются в ней, не разлагаясь десятилетиями. С пышной пестициды попадают в организм животных и человека, вызывая различные заболевания. Незначительные дозы пестицидов в водоемах ведут к гибели рыб.

В течение десятилетий в качестве пестицидов использовались галогенпропиводные углеводороды, которые очень опасны для жизни человека. На смену им пришло новое поколение пестицидов (например, на основе фосфорсодержащих органических соединений), которые не накапливаются в окружающей среде, но и они не безвредны.

Отказываться полностью от использования пестицидов человечество не может. Во многих странах, в том числе в России, осуществляется контроль за загрязнением окружающей среды пестицидами. Для них установлены нормы предельно допустимых концентраций в почве. В настоящее время ведется интенсивная разработка нового поколения пестицидов — веществ избирательного действия, опасных только для насекомых определенного вида.

Химические производства и несовершенная технология получения многих важнейших для человека и общества органических веществ и материалов являются причиной ряда экологических проблем.

В настоящее время наукой разработаны новые малоотходные технологии, эффективные методы очистки и обезвреживания отходов и стоков, которые активно внедряются в производства. Наиболее опасные соединения запрещаются. Разрабатывается создание органических веществ и материалов, обеспечивающих очистку от загрязнения окружающей среды, в том числе и водоемов, с которым природа не может справиться путем самоочищения. К производству и использованию опасных для окружающей среды и человека веществ и материалов применяется экологический мониторинг, жесткая сертификация и строгий контроль технологических процессов.

Таким образом, интенсивный рост числа синтетических веществ и материалов, опасных для жизни, требует хороших знаний не только состава, строения, свойств, но и важнейших биохимических функций многих органических соединений, а также основ экологической химии.

Основные понятия. Углеводороды — загрязнители окружающей среды • Фреоны • Пестициды • Токсины • Меры предотвращения экологических последствий

Вопросы и задания

- ▲ 1. Приведите примеры органических соединений, при производстве которых происходит загрязнение атмосферы, почвы, водоемов.
- * 2. Подготовьте рефераты на тему «Меры предотвращения экологических последствий».

§ 56. Полимеры и жизнь



Для каких углеводородов характерна реакция полимеризации?

Запишите уравнение реакции получения полиэтилена. Отметьте мономер, полимер, структурное звено. Опишите свойства полиэтилена.

Полимеры – это высокомолекулярные соединения. Они бывают *природные и синтетические*. К природным полимерам относят натуральный каучук, крахмал, целлюлозу, белки. Синтетические полимеры – это продукты химической промышленности, которые зачастую превосходят по свойствам природные полимеры. Высокомолекулярные соединения настолько вошли в нашу жизнь, что мы не можем без них обойтись. Сегодня нет ни одной отрасли хозяйства страны, где бы ни использовались полимеры.

В основе получения полимеров лежит *реакция полимеризации*. Образующиеся в результате нее соединения обладают высокой механической прочностью. Изделия из них газо- и влагонепроницаемы, не проводят электрический ток, устойчивы к действию кислот и щелочей (рис. 81). Вы уже познакомились с одним из полимеров – *полиэтиленом*. Кроме него, известно еще много полимеров, более подробно вы будете изучать свойства этих соединений в десятом классе. А сейчас рассмотрим некоторые наиболее известные полимеры и их применение в хозяйстве страны.

Полипропилен $(-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CH}_3)_n$ – твердое, жирное на ощупь вещество белого

цвета, легче воды. Горит синеватым пламенем, распространяя слабый запах парaffина. Полипропилен отличается от полиэтилена большей механической прочностью. Из него изготавливают оборудование для различных отраслей промышленности (аппараты, трубы, различные емкости, детали). В тонком слое полипропилен пропускает ультрафиолетовые лучи, поэтому из него производят пленку для парников, теплиц, а также используют для упаковки разных продуктов.

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\overset{|}{\text{CH}}-\text{Cl})_n$ –

макромолекулы этого полимера имеют



Рис. 81. Изделия из полимеров



Рис. 82. Посуда с тефлоновым покрытием

линейную структуру. Вещество твердое, неустойчиво при повышенной температуре: при температуре 60–70 °С размягчается, а при 125–160 °С разлагается с выделением хлороводорода. Устойчив к действию кислот и щелочей при комнатной температуре. Обладает высокими электроизоляционными свойствами. Из него изготавливают изоляцию для проводов, изоляционную ленту, а также искусственную кожу, плащи, kleенку.

Вам хорошо известны сковороды и кастрюли, поверхность которых покрыта **тефлоном**

($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n. Пища в такой посуде не пригорает (рис. 82), но такое покрытие легко царапается металлическими предметами, и посуда быстро выходит из строя. Поэтому при приготовлении пищи в такой посуде надо пользоваться деревянной лопаточкой. Тefлон механически прочное и химически стойкое вещество. Его можно получить реакцией полимеризации тетрафторэтилена CF_2-CF_2 .

Фенолоформальдегидные пластмассы (фенопласти) – важнейшие заменители цветных и черных металлов во многих отраслях промышленности. Они нашли широкое применение, так как они прочные, износостойкие и коррозионно устойчивы, хорошие электроизоляторы. Из них изготавливают шарики подшипников и шестерни для машин. Так как фенопласти выдерживают большие нагрузки, их используют для производства тормозных колодок для автомашин, ступеней для эскалаторов, телефонных аппаратов и т. д.

Полимеры широко используются в медицине. Особое внимание уделяют полимерам, которые могли бы находиться в длительном контакте с тканями и органами живого организма. Область применения таких полимеров обуславливает очень жесткие требования к ним: высокая чистота, нетоксичность, биологическая совместимость. Это так называемые *имплантаты*.

Полимеры-имплантаты должны обладать комплексом физико-механических и химических свойств, позволяющих им выполнять свои функции в течение всего времени пребывания в организме. Широко применяются в медицине различные шовные материалы. Одни из них медленно рассасываются в организме, другие – быстро и легко выводятся из организма. Такими свойствами обладают, например, нити на основе целлюлозных волокон, а также синтетических волокон (лавсана, капрона, полипропилена).

Последнее время вместо шовного материала стали применять синтетические медицинские клеи (для склеивания тканей организма при операциях на органах дыхания и пищеварения, в сердечно-сосудистой хирургии).

Широко используются синтетические полимеры в стоматологии для изготовления зубных протезов, пломбирования, а также в травматологии и ортопедии для изготовления протезов связок и сухожилий.

В настоящее время полимеры производят в огромных количествах, однако их производство сильно загрязняет атмосферу, выбрасывая в нее легколетучие неорганические и органические вещества: хлороводород, фтороводород, хлор,

фтор, аммиак, этилен, фенол и др. Из-за высокой токсичности эти вещества губительно действуют на все живое. Кроме того, есть и другая причина, вызывающая экологические проблемы, — это **утилизация** использованных изделий из высокомолекулярных соединений. Все мы видим огромные свалки использованных полиэтиленовых пакетов, бутылок и других изделий в местах отдыха, в прибрежных водах. Вокруг больших городов образуются горы синтетического мусора, который не подвергается распаду в природе и поэтому загрязняет почву, водоемы.

Эти проблемы требуют немедленного решения, которое заключается в поиске новых технологий получения полимеров и утилизации отработанных изделий.

Основные понятия. Полимеры • Полипропилен • Тефлон • Поливинилхлорид • Фенопласти • Утилизация

Вопросы и задания

- ▲ 1. На конкретных примерах поясните, что такое «мономер», «полимер», «структурное звено», «степень полимеризации».
- 2. Опишите свойства полиэтилена, полипропилен, тефлона. Где они используются? Напишите уравнение реакции полимеризации тетрафторэтилена.
- * 3. Подготовьте реферат на тему «Полимеры в нашей жизни».

§ 57. Химия и здоровье человека

Лекарства и лекарственные средства. Организм человека — это сложнейшая система, это живая лаборатория, в которой постоянно протекает множество химических реакций. Используя различные химические вещества для борьбы с заболеваниями, вы помогаете вернуть организму способность нормально функционировать. Какие это вещества? Это различные **лекарства**. Одно из важнейших свойств лекарства — это точная доставка его в ту часть организма, где необходимо произвести лечебный эффект. Однако даже лекарства могут быть исключительно опасными, если использовать их неразумно, неграмотно. Необходимо помнить, что *лекарства надо применять только по назначению врача*. Не занимайтесь самолечением! Покупайте лекарства только в аптеках и внимательно читайте инструкцию к каждому лекарству. При применении лекарств необходимо строго соблюдать указанные дозы и интервалы между приемами, поскольку только точное выполнение инструкции позволит достичь желаемого результата.

Рассмотрим некоторые широко известные лекарства.

Одним из наиболее популярных жаропонижающих и болеутоляющих средств является **аспирин** (ацетилсалicyловая кислота). Аспирин — это лекарство номер один в мире. Он разжижает кровь, полезен при тромбофлебитах, снимает приступы стенокардии при ишемической болезни сердца. Однако при избыточном использовании аспирин может вызывать раздражение и воспале-

ние слизистой оболочки желудка, так как действующий компонент аспирина — это ацетилсалициловая кислота.

Другое популярное лекарство — это **пенициллин**. Пенициллин был открыт английским ученым Александром Флемингом в 1929 г. Это одно из величайших открытий человечества, которое произвело настоящую революцию в медицине. Именно этот препарат начал эру антибиотиков. Пенициллин, полученный из грибов рода *Penicillium notatum*, оказался эффективным оружием против болезнетворных бактерий семейств стрептококков и стафилококков. Очень важно применять антибиотики только в строгом соответствии с назначением врача. **Антибиотики** не действуют на вирусы, поэтому они не эффективны при вирусных инфекциях, например при гриппе.

Новокаин — это обезболивающее средство. Оно используется для местной анестезии (обезболивания), является непременным компонентом внутримышечных инъекций.

Такие лекарства, как *валидол*, *корвалол*, *нитроглицерин*, применяются для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы.

Вам хорошо известны такие лекарственные средства, как *пероксид водорода*, *иодная спиртовая настойка*, — это отличные антисептики, а *нашатырный спирт* (раствор амиака) возбуждает дыхательный центр. Эти лекарства должны быть всегда у вас под рукой и обязательно находиться в вашей домашней аптечке.

Существует особая группа лекарств — **анальгетики**, которые снимают чувство боли. Они делятся на две группы. К первой группе относятся аспирин, амидопирин, анальгин и т. д. Их называют ненаркотическими анальгетиками. Они ослабляют или снимают чувство боли, не оказывая влияния на работу центральной нервной системы.

Существуют и **наркотические анальгетики**. Они не только ослабляют или снимают чувство боли, облегчают страдания больных, но и вызывают приятное чувство эйфории — отсутствие неприятных ощущений и переживаний, страха, тревоги. Их используют только в больнице в качестве наркоза при хирургических операциях. Это оксид азота (I) — «веселящий газ», диэтиловый эфир. Но есть группа опасных анальгетиков, которые обладают наркотическим действием. Это — *гашиш*, *опиум*, *морфин*, *героин*. При их употреблении сознание человека уносится в несуществующий мир, в мир галлюцинаций. Применение этих веществ вызывает наркотическое опьянение. Врачи назначают их в самых крайних случаях при тяжелых заболеваниях и травмах, так как они вызывают привыкание и потребность в постоянном увеличении дозы. Человек становится зависим от этих лекарств. Прекращение употребления наркотика вызывает «ломку» организма, сопровождающуюся болями и тяжелыми физиологическими и психическими нарушениями. Это приводит к тяжелому заболеванию нервной системы, полной потере человеком контроля над собой и своими действиями, а в конечном счете все это ведет к быстрой смерти.

Еще раз обращаем ваше внимание на тот факт, что нельзя заниматься самолечением. Только лечащий врач может оценить состояние больного и назначить соответствующие лекарства.

Химия и средства гигиены. Парфюмерия и косметика – понятия близкие и имеют прямое отношение к здоровью человека.

Слово *парфюмерия* (от франц. *parfume* – «приятный запах») – это различные духи, одеколоны, туалетная вода, туалетное мыло, шампуни. Слово *косметика* происходит от греческого слова *kosmetike* – «искусство украшать», т. е. скрывать различные дефекты, улучшать внешность человека. Это разнообразные кремы, лосьоны, лаки, дезодоранты, пудра, губная помада и т. д. Парфюмерно-косметические средства относятся к средствам гигиены и вам хорошо известны. Слово «гигиена» происходит от греческого слова *hygieinos*, что означает «здоровый».

Гигиена – это раздел профилактической медицины, изучающий влияние внешней среды на здоровье человека. Но надо помнить, что не все средства гигиены подходят человеку, многие из них могут вызвать аллергию. Поэтому, прежде чем купить то или иное парфюмерно-косметическое средство, надо внимательно ознакомиться с надписью на этикетке или упаковке, где даны состав и правила пользования этим гигиеническим средством. Кроме того, можно проконсультироваться у врача-косметолога, так как каждое средство рассчитано на конкретные особенности организма, свойства кожи, цвет волос и т. д. Обязательно выполняйте правило – *перед сном надо очистить кожу от косметических средств!*

К важнейшим гигиеническим средствам относят **мыла и моющие средства**. Обыкновенное мыло – это соль высшей карбоновой кислоты и активного металла (натрия или калия). Соли натрия образуют твердое мыло ($C_{17}H_{35}COONa$), а соли калия – жидкое мыло ($C_{17}H_{35}COOK$). Для придания мылу приятного запаха во время его приготовления в продукт добавляют различные душистые вещества, для смягчения кожи – питательные кремы и глицерин. Соли натрия и калия хорошо растворимы в воде и хорошо мылятся в воде.

Важнейшим условием гигиены является чистка зубов. Для этого применяется **зубная паста**. Каждое утро и вечер вы чистите пастой зубы. Какую зубную пасту лучше выбрать? Опять же внимательно читайте надпись на тюбике или упаковке. Самое распространённое заболевание зубов – кариес. Под влиянием микроорганизмов и вырабатываемых ими кислот происходит разрушение тканей зуба. Одним из путей профилактики кариеса является чистка зубов и полоскание ротовой полости после приема пищи. Доказано, что соединения фтора препятствуют возникновению кариеса, поэтому в зубную пасту стали добавлять соли, содержащие фтор. Для укрепления десен начали изготавливать пасты на воде из лечебных источников. Приятный вкус и запах зубной пасте придают различные компоненты: ментол, мятое, гвоздичное и эвкалиптовое масла и другие.

В последнее время все стали пользоваться **дезодорантами** – средствами, устраняющими неприятный запах пота. Этот запах связан с бактериальным расщеплением составляющих пота или с их окислением кислородом воздуха. Дезодоранты выпускают в твердом виде, шариковые и в аэрозольной упаковке.

С древних времен человек пользовался косметическими средствами, изготовленными из природных материалов. Женщины красили брови сурьмой –

Sb_2S_3 (сурьмяный блеск), веки подводили толченой бирюзой — $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Мужчины также не отставали от женщин, они проявляли интерес к татуировке, раскрашивали ею свои тела.

С развитием химии стали появляться синтетические косметические средства, которые в настоящее время используются в огромных количествах. Это и губная помада, подводки для глаз, туши для ресниц, различные пудры, лаки для ногтей, осветлители и краски волос, шампуни, бальзамы, гели. *Во всех случаях внимательно читайте этикетки на этих продуктах!* Будьте красивыми и здоровыми!

Основные понятия. Лекарства • Аспирин • Пенициллин • Антибиотики • Анальгетики • Гигиена • Мыла • Зубная паста

§ 58. Минеральные удобрения на вашем участке

■ ? Что вы знаете об удобрениях? Какие удобрения вам знакомы?

С какими удобрениями вам непосредственно пришлось иметь дело на своем садовом участке?

Какое влияние оказывают удобрения на рост и развитие сельскохозяйственных культур?

В росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов. Некоторые элементы требуются в большом количестве (углерод, кислород, водород), другие — в меньшем количестве (азот, фосфор, калий, кальций, сера, железо и др.), а некоторых требуется совсем мало. Это микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк, кобальт, иод и др.). Химические элементы поступают в растения различными путями. Одни из них, требующиеся в большом количестве (углерод, водород, кислород), растения получают из воздуха, а остальные берут из почвенных растворов. В то же время питательные элементы вместе с растениями удаляются из почвы с урожаем, часть из них переходит в неусвояемую растениями форму. Частично эти элементы возвращаются в почву благодаря круговороту элементов в природе. Но эти процессы протекают медленно и не возвращают элементы в количестве, достаточном для жизни растений. Для восполнения необходимых растениям элементов и получения хороших урожаев человек должен вносить их в виде удобрений — органических и минеральных. Важнейшими из них являются минеральные удобрения.

Минеральные удобрения — это соли, содержащие элементы, необходимые для развития растений и способные усваиваться ими.

■ По своему назначению минеральные удобрения делят на **прямые и косвенные**. Прямые удобрения предназначены для непосредственного питания растений и содержат необходимые для этого элементы (главным образом азот, фосфор, калий). Косвенные минеральные удобрения предназначены в основном для улучшения состава поч-

вы, т. е. для ее известкования, улучшения структуры, гипсования и других операций. Наиболее важное практическое значение имеют прямые удобрения. Их можно классифицировать по различным признакам.

По составу удобрения делятся на **простые и сложные**. Удобрения, содержащие только один питательный элемент, относят к простым. Например, KCl содержит питательный элемент калий K; NaNO₃ и NH₄NO₃ содержат один питательный элемент — азот N. Сложные удобрения, содержащие два или более питательных элементов, называют комплексными. Например, калийная селитра KNO₃ содержит два питательных элемента — K и N. Комплексное удобрение аммофоска состоит из смеси кислых фосфатов аммония и хлорида калия: NH₄H₂PO₄ + (NH₄)₂HPO₄ + KCl (питательные элементы — N, P и K).

По агрегатному состоянию удобрения делятся на **жидкие и твердые**. К жидким относятся аммиак, водные растворы амиачной селитры и некоторых комплексных удобрений; к твердым — порошкообразные и гранулированные, например суперфосфат и др. По происхождению удобрения делятся на **органические и неорганические**. К органическим относятся гумус, навоз, птичий помет и др., к неорганическим — минеральные соли.

По питательным элементам удобрения делят на **азотные, калийные, фосфорные, смешанные**. В основе деления удобрений по данному признаку лежат химико-биологические функции питательных элементов:

- а) азот — важнейший элемент роста и жизни растений, входит в состав хлорофилла и белков;
- б) фосфор играет важную роль в жизнедеятельности растений, в образовании хлорофилла и усвоении CO₂, входит в состав витаминов и ферментов, способствует созреванию плодов;
- в) калий принимает участие в процессе ассимиляции, улучшает водный режим растений, способствует обмену веществ и образованию углеводов (накоплению крахмала в клубнях картофеля, сахарозы в сахарной свекле и др.), повышает засухоустойчивость и морозостойкость растений.

К важным видам удобрений относятся также и **микроудобрения**, необходимые для нормального роста и развития растений.

■ Наибольшее значение среди микроэлементов имеет бор, в котором особенно нуждаются корнеплоды. Его отсутствие или недостаток приводит к тяжелым заболеваниям растений (например, гниль сердечка у сахарной свеклы, отмирание верхушки у льна, люцерны). Недостаток цинка замедляет рост, уменьшает размер листьев растений; недостаток марганца, на который особенно реагируют злаковые, картофель, капуста, томаты, плодовые растения, вызывает пожелтение листьев, их пятнистость и другие заболевания. Основными источниками микроэлементов чаще всего являются промышленные отходы, а также местные удобрения — зола, навоз, торф и др.

Среди минеральных удобрений наибольшее значение имеют азотные, фосфорные и калийные (табл. 42).

При излишнем внесении в почву азотных удобрений в ней в избытке накапливаются **нитрат-** и **нитрит-ионы**. Установлено, что нитрат-ионы подавляют дыха-

Таблица 42. Важнейшие минеральные удобрения

Вид и название	Химический состав	Состояние и внешний вид	Питательный элемент и его содержание, %
1	2	3	4
1. Азотные удобрения			Азот
Нитрат аммония	NH_4NO_3	Белое кристаллическое, очень гигроскопичное вещество	до 35
Сульфат аммония (аммиачная селитра)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Бело-серый кристаллический порошок, слабо гигроскопичен	20,5–21,2
Карбамид (мочевина)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Белое мелкокристаллическое, гигроскопичное вещество	46
2. Фосфорные удобрения			P_2O_5 (пересчет производится только с учетом усвояемой части удобрений)
Суперфосфат простой	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$	Серое порошкообразное вещество, растворимо в воде с балластом CaSO_4	19–21
Двойной суперфосфат	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Сходен с простым суперфосфатом, но без балласта	42–50
Преципитат	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бело-серое порошкообразное вещество, несколько менее растворимо в воде, чем суперфосфат	46–48
3. Калийные удобрения			K_2O
Хлорид калия	KCl	Белое мелкокристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде	52–60
Сульфат калия	K_2SO_4	Белое кристаллическое вещество, не гигроскопично	54

1	2	3	4
4. Комплексные удобрения			
Нитрат калия (калийная селитра)	KNO_3	Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде	Двойное удобрение K и N
Аммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	То же	$\text{N} - 11\text{--}12\%$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 46\text{--}50\%$
Нитрофоска	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$	То же	Тройное удобрение (N, P, K)

ние клеток, а нитрит-ионы становятся причиной образования злокачественных опухолей. Допустимое суточное потребление нитратов для взрослого человека — 5 мг/кг. Смертельная доза составляет 8–15 г. Под влиянием большой дозы нитратов наблюдается острое отравление (аллергический отек легких, одышка, боли в области сердца, кашель, рвота и др.). Особенno опасны они для детей и стариков.

Соли фосфора, азота и калия, попадая вместе с тальми и дождевыми водами с полей в реки и водоемы, стимулируют быстрое развитие фитопланктона, который активно поглощает кислород и выделяет при своем размножении сероводород и аммиак. В итоге гибнет рыба, а вода становится непригодной для питья и купания.

Но растут ли растения без нитратов вообще? Можно ли обойтись без удобрений? Можно ли верить табличкам на овощных прилавках рынков «Продукция без нитратов»? Не верьте им. Растений без нитратов и других питательных веществ не может быть, особенно культурных. Их наличие в допустимых пределах — нормальное явление. Переход на органические удобрения не спасает положения, так как и при их избытке накапливаются большие дозы нитритов и нитратов. Лидерами накопления нитратов являются зеленые культуры: укроп, петрушка, сельдерей, огурцы, бахчевые культуры.

Без удобрений, особенно в нечерноземной полосе, вырастить урожай невозможно. Требуется их постоянное внесение в почву. Однако положительный эффект минеральных удобрений снижается экологическими проблемами.

Важно соблюдать нормы и проявлять экологическую культуру в использовании удобрений.

Основные понятия. Минеральные удобрения и их химико-биологические функции • Классификация удобрений • Азотные, фосфорные и калийные удобрения • Питательная ценность удобрений • Экология удобрений

Вопросы и задания

- ▲ 1. Какое значение имеют удобрения для сельского хозяйства?
- ▲ 2. Какие удобрения называются минеральными? По каким признакам их можно классифицировать?
- 3. Какую роль играют в развитии растений азотные удобрения? Дайте характеристику важнейших азотных удобрений.
- 4. Какова роль фосфора в росте и развитии растений? Приведите примеры важнейших фосфорных удобрений, отразите их химический состав и дайте названия.
- 5. Какие удобрения называют комплексными? Приведите их примеры и укажите их преимущества перед простыми удобрениями.
- * 6. Составьте рефераты: а) об использовании удобрений на вашем приусадебном участке; б) об экологических последствиях, связанных с нарушением технологии применения удобрений.

Практическая работа № 6

Минеральные удобрения¹

Опыт 1. Ознакомление с минеральными удобрениями.

Опишите внешний вид выданных вам удобрений. Исследуйте их сравнительную растворимость. Для этого насыпьте в пробирки по $\frac{1}{4}$ чайной ложки каждого удобрения, прилейте до $\frac{1}{3}$ пробирки воды и перемешайте. Что наблюдаете? Возьмите щепотку каждого удобрения и посыпьте его на пламя спиртовки. Результаты наблюдений занесите в таблицу.

Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид	Растворимость в воде	Окрашивание пламени

Опыт 2. Распознавание минеральных удобрений.

Ознакомьтесь с таблицей для определения минеральных удобрений (табл. 43). Выделите характерные для каждого из них реакции.

Рассмотрите выданные в пакетиках удобрения (2 варианта). Определите на основе характерных реакций, в каком из пакетиков находится каждое из них.

Опыт 3. Решение экспериментальных задач:

- а) Докажите, что в данной пробирке находится сульфат аммония.
- б) Докажите опытным путем, что сульфат аммония и нитрат аммония нельзя смешивать с негашеной известью перед их внесением в почву.
- в) Вам выданы следующие удобрения: хлорид калия, аммиачная селитра и суперфосфат. На основании характерных реакций определите, какое вещество находится в каждой пробирке.

¹ Выполняется по усмотрению учителя.

Таблица 43. Распознавание удобрений

Удобрение			Взаимодействие раствора удобрения				Окрашивание пламени
наименование и химический состав	внешний вид	растворимость в воде	с серной кислотой и медью	с раствором хлорида бария и уксусной кислотой	с раствором щелочи (при нагревании)	с раствором нитрата серебра	
1. Аммиачная селитра NH_4NO_3	Белая, кристаллическая, иногда слегка желтоватая масса или гранулы	Хорошая	Выделяется бурый газ	—	Ощущается запах аммиака	—	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
2. Натриевая селитра NaNO_3	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошая	Выделяется бурый газ	Наблюдаются небольшое помутнение (от примесей)	Запах аммиака не ощущается	Выделяется небольшой осадок (от примесей)	Пламя окрашивается в желтый цвет
3. Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Мелкие светло-серые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте	Выделяется аммиак	Наблюдается небольшое помутнение	—

Окончание таблицы 43

1	2	3	4	5	6	7	8
4. Суперфосфат (простой) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaSO}_4$	Светло-серый порошок или гранулы	Растворяется частично	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте	Запах аммиака не ощущается	Выпадает желтый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
5. Суперфосфат (двойной) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	Сходен с простым	Растворяется частично	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет
6. Калийная соль KCl	Бесцветные кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	—	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя приобретает заметный фиолетовый цвет

Глава 11

Производство неорганических веществ и их применение

§ 59. Химическая технология как наука

Химическая технология – наука о способах и процессах производства продуктов из природного сырья. Главным объектом изучения химической технологии является химико-технологический процесс, состоящий из взаимосвязанных элементарных процессов (стадий): подвода реагирующих компонентов в зону реакции; химических реакций; отвода полученных продуктов.

Таким образом, **химико-технологический процесс** – это вся совокупность операций, благодаря которым сырье превращается в продукты производства посредством химических превращений.

Химическая технология тесно связана с фундаментальной наукой химией, прежде всего с учением о возможностях протекания химических реакций, кинетикой, катализом.

Сегодня на основе знания общих закономерностей химической технологии и использования математического моделирования (с применением мощнейших ЭВМ) возможна быстрая оптимальная организация новых химических производств. Раньше для этого требовалось большое количество экспериментов.

В производстве неорганических веществ можно выделить группу **многотоннажных** производств – кислоты, соли, аммиак, удобрения (десятки миллионов тонн в год) и **малотоннажных** – неорганические реагенты (тонны, килограммы).

Необходимыми компонентами любого химического производства являются сырье и энергия.

Сырьем называют материалы, подлежащие дальнейшей промышленной переработке.

Большую часть неорганических веществ получают переработкой природного сырья: скопаемых минералов, озерных солевых растворов, воды, а также топлива и воздуха. Очень перспективным является использование в качестве сырья отходов различных производств, что дает возможность осуществлять безотходные технологии.

Химические процессы протекают с выделением, с затратой или с взаимными превращениями энергии. В химической технологии энергия расходуется также на проведение вспомогательных операций, например на дробление, измерительные операции и др. (табл. 44).

Таблица 44. Энергия в химическом производстве

Вид энергии	Доля в общем потреблении энергии, %	Использование в химической технологии
Тепловая: пар, горячая вода, топливо	50	Нагрев реагентов, осуществление технологических операций: сушка, дистилляция, плавление и др.
Электрическая	40	Электролиз расплавов и растворов, нагрев реагентов, физические операции: дробление, перемешивание и др.
Химическая	10	Выделяющаяся в ходе реакции энергия переводится в другие виды (пар, электроэнергия)
Ядерная Световая	Незначительная	Инициирование некоторых реакций радиационным облучением, светом и т. д.

Химическая промышленность является одной из самых энергоемких.

Химическая промышленность охватывает производства высокомолекулярных соединений и силикатов, минеральных удобрений и кормовых продуктов, переработку топлива, органический синтез и многое другое.

Готовым **конечным продуктом** называют вещества или материалы, отправляемые предприятием для практического использования в различных отраслях народного хозяйства.

В современных условиях в организации производства химической продукции ведущее место занимает *обеспечение экологической безопасности*. Законодательством утверждены очень жесткие нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) веществ, которые могут содержаться в выбросах и отходах предприятий. Поэтому непременным условием работы химических предприятий является система защиты работающих на нем людей и окружающей среды от вредного воздействия перерабатываемых и получаемых веществ.

Рассмотрим производство некоторых неорганических веществ.

Производство серной кислоты



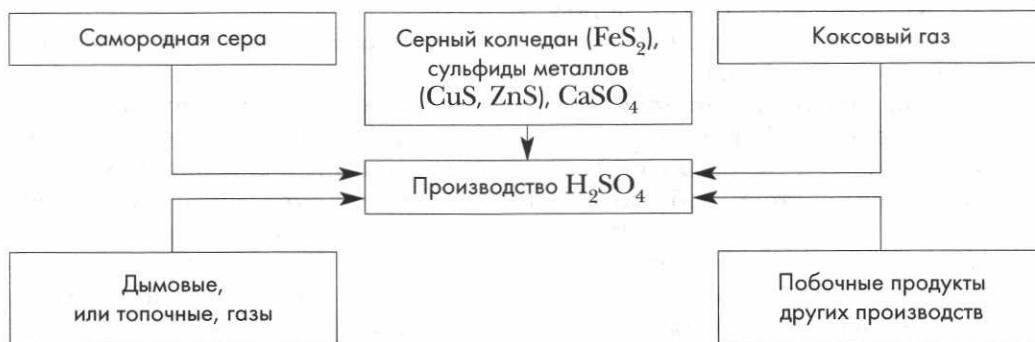
Назовите основные свойства серной кислоты, способы ее получения, область ее применения

Серную кислоту можно получать различными способами. Химическая суть процессов состоит в окислении содержащего серу сырья до оксида серы (VI) и в переводе его в серную кислоту. Этот процесс состоит из *нескольких стадий* (схема 11).

Схема 11. Промышленное получение серной кислоты по стадиям



Схема 12. Сырье для производства серной кислоты



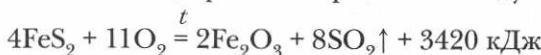
Серную кислоту можно получить из разнообразного сырья (схема 12). Каждый вид сырья имеет свои достоинства и недостатки. Однако до сих пор в качестве сырья в России используют преимущественно элементарную серу и серный колчедан. При этом доля использования колчедана уменьшается, а доля серы возрастает. Замена колчедана серой приводит к улучшению экологической обстановки в результате ликвидации отвалов огарка и уменьшения выбросов токсичных веществ в атмосферу. В последние годы все больше намечается тенденция комплексного использования сырья: например, используется оксид серы(IV), образующийся при обжиге сульфидов цветных металлов, и сероводород, выделяющийся при переработке различных веществ. Таким образом осуществляется **принцип комбинирования различных производств** (химических, металлургических, газоперерабатывающих и др.).

Рассмотрим производство серной кислоты по стадиям.

I стадия. Получение оксида серы (IV) и очистка его от примесей

При производстве серной кислоты из серного колчедана сырье предварительно обогащают, т. е. дробят, сортируют, удаляют часть примесей.

Обогащенный колчедан поступает на переработку — его **обжигают** в специальных печах, при этом протекает следующая реакция:



Эта реакция экзотермическая, некаталитическая; необратимая, гетерогенная (твердое вещество — газ).

Для осуществления этой реакции выбираются оптимальные условия:

1. **Температура** около 850 °C. Реакция обжига пирита протекает при высокой температуре, однако при 650–1000 °C он спекается в крупные агломераты, что приводит к уменьшению реакционной поверхности. Поэтому реакцию проводят при строго определенной температуре.

2. **Увеличение концентрации реагентов** достигается обогащением колчедана и насыщением воздуха кислородом.

3. **Измельчение колчедана.** На практике применяют тонко помолотый колчедан с размером частиц 0,30–0,03 мм.

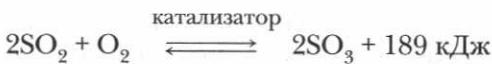
4. **Выбор конструкции аппаратуры.** Для обжига колчедана применяются специальные печи. Наиболее эффективны печи со *взвешенным* («*кипящим*») слоем колчедана. В печах такой конструкции частицы колчедана находятся во взвешенном состоянии благодаря потоку воздуха, который подается *противотоком* (снизу через решетку в печи), а колчедан поступает через загрузочное отверстие в верхней части печи.

Эффективность работы таких печей (1800 кг/м³ в сутки) намного выше, чем соответствующих аппаратов других конструкций.

Реакция обжига пирита экзотермическая, в результате процесса температура поднимается выше оптимальной, т. е. выше 850 °C. Следовательно, избыточную теплоту можно отводить и использовать для других целей, например для получения водяного пара.

5. **Рациональное использование энергии (теплоты) химической реакции.**

II стадия. Окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI)



Реакция обратимая, каталитическая (катализ гетерогенный), экзотермическая.

Оптимальными условиями процесса являются:

1. **Соотношение реагентов в смеси.** Оптимальным является следующий состав газа, участвующего в реакции окисления диоксида серы: 7–8% SO₂, 10–11% O₂, 82% N₂.

2. **Температура.** Процесс начинают при 600 °C, затем температуру последовательно понижают и завершают процесс при 450–400 °C.

Наибольший выход может быть достигнут при 400 °С, однако при такой температуре скорость, а следовательно, и эффективность процесса слишком малы.

3. Выбор катализатора. На сегодня оптимальным катализатором является оксид ванадия (V) V_2O_5 , он достаточно активен, устойчив и дешев. Данный катализатор применяется в виде гранул размером 5 мм в поперечнике.

4. Аппаратура. Реакцию окисления оксида серы (IV) проводят в контактном аппарате, состоящем из нескольких полок, на которых слоями расположен катализатор.

III стадия. Адсорбция оксида серы (VI)

Оксид серы (VI) взаимодействует с водой:



Реакция некatalитическая, обратимая, экзотермическая.

На практике в качестве поглотителя SO_3 применяют 98 %-ную серную кислоту, над ней водяной пар практически отсутствует. Оксид серы (VI) реагирует с водой, содержащейся в концентрированной серной кислоте:



При этом поглощается 99 % SO_3 . Сначала получается безводная серная кислота. В ней растворяется избыток оксида серы (VI) и образуется так называемый олеум: $H_2SO_4 \cdot mSO_3$.

Реакцию взаимодействия оксида серы (VI) с водой проводят в поглотительных башнях с насадками. Чтобы увеличить поверхность соприкосновения газа (SO_3) и поглащающей его жидкости (98 %-ная H_2SO_4), используют принцип противотока, а также равномерное распределение реакционной смеси в поглотительной башне, для чего ее заполняют кольцевыми керамическими насадками.

Все стадии сернокислотного производства — от подготовки сырья до выпуска готовой продукции — проводятся *непрерывно*.

§ 60*. Металлургия



Назовите известные вам химические и физические свойства металлов.

Металлургией называют отрасль промышленности, производящую металлы из руд и другого сырья. Различают черную (производство железа, марганца и их сплавов) и цветную (производство всех остальных металлов и сплавов) металлургию.

Сырьем черной и цветной металлургии являются различные руды: железные, медные, алюминиевые и др. **Руды** — природные вещества сложного состава, в основном содержащие оксиды и соли металлов. На современном уровне развития технологии считается рентабельной переработка железных руд, содержащих не менее 30 % Fe.

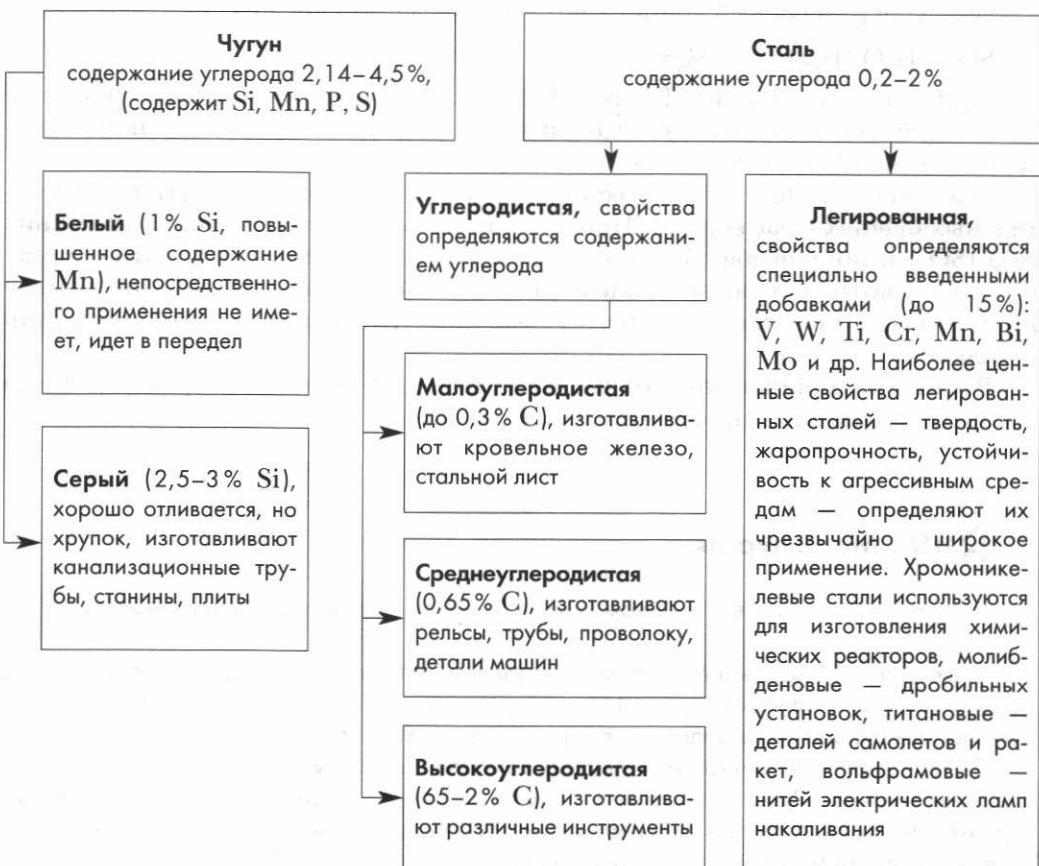
Металлургические процессы осуществляются в несколько стадий:

- 1) обогащение сырья (отделение руды от пустой породы);
- 2) выделение из руды металла с помощью химических реакций;
- 3) механическая обработка полученного металла (литье, формование).

В металлургии применяются современные принципы организации производства и закономерности химической технологии.

Ведущими в металлургии являются производства чугуна и стали. Они классифицируются по содержанию в них углерода (схема 12). Это автоматизированные производства. Применение компьютерной техники и робототехники позволило значительно улучшить производительность и повысить качество выпускаемой продукции. Например, в современном доменном производстве контролируется 400–500 характеристик параметров плавки — они регистрируются и анализируются с помощью мощной ЭВМ. Специальные устройства позволяют проводить экспресс-анализ, анализировать состав и свойства чугуна и стали непосредственно в ходе плавки.

Схема 12. Сплавы железа с углеродом



Технический прогресс позволил значительно улучшить условия труда людей на металлургических производствах: для сталеваров созданы специальные застекленные пульты управления плавкой, используются специальные системы звукоподавления, снижающие уровень шума, кондиционеры, поддерживающие нормальную температуру, и др.

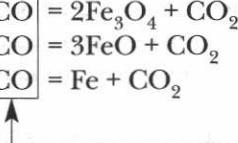
Существующие технологии позволяют существенно повысить и экологическую безопасность металлургических производств.

Производство чугуна

Чугун из железных руд и плавильных материалов (шихты) получают в специальных печах — домнах (табл. 44). В качестве топлива используют кокс.

В доменной печи непрерывно движутся навстречу друг другу два потока: сверху вниз плавильные материалы, а снизу вверх — горячие восстановительные газы, образующиеся в результате горения топлива и реакций с составляющими шихты. Восстановительные газы восстанавливают железо из руд. Частично восстанавливаются из оксидов и примеси — марганец, кремний, фосфор и сера. Восстановленное железо в жидком состоянии растворяет эти элементы, и образуется жидкий чугун.

Таблица 44. Основы доменного производства

Сырье и материалы (их роль в доменном производстве)	Химические реакции	Аппараты
Железная руда (соединения железа, например Fe_2O_3) — источник железа	$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \boxed{\text{CO}} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \boxed{\text{CO}} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ $\text{FeO} + \boxed{\text{CO}} = \text{Fe} + \text{CO}_2$  Горение кокса: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + Q$ Реакция с раскаленным углем: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$	Доменная печь: башня из кирпича, облицованная сталью. Имеет форму двух усеченных конусов, соединенных основаниями. Верхняя часть домны называется колошником, средняя — шахтой, наиболее широкая часть — распаром. В домне имеются устройства для загрузки шихты и выгрузки продукции, а также для наблюдения за процессом.
Флюсы (известняк, доломит, содержащие CaCO_3) — добавки для перевода тугоплавких оксидов (SiO_2) в легкоплавкий шлак	$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$ флюс $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$	Регенераторы: специальные печи для подогревания воздуха, подаваемого в доменную печь

В железной руде содержатся тугоплавкие примеси. Чтобы их расплавить и удалить, к железной руде добавляют так называемые флюсы. Они образуют с примесями легкоплавкие соединения, называемые шлаками. Из-за большей плотности чугун образует нижний слой, а шлак — верхний. После разделения чугун и шлак используют по их назначению в народном хозяйстве.

Способы оптимизации химических реакций доменного производства:

1. Повышение концентрации реагирующих веществ: обогащение руды, добавка кислорода к вдуваемому в домну воздуху. Использование в качестве дополнительного топлива природного газа (метан CH_4), при сгорании которого получаются восстановительные газы, участвующие в восстановлении руды.

2. Увеличение поверхности соприкосновения реагирующих веществ: приготовление кусков шихты оптимального размера, противоток реагирующих веществ.

3. Создание оптимальных температур. Для повышения температуры вдуваемый в доменную печь воздух предварительно нагревают в регенераторах. С этой же целью используют теплоту экзотермических реакций: накаленные газы из нижней части доменной печи, поднимаясь, подогревают до нужной температуры плавильные материалы (теплообмен).

Производство стали

Процесс получения стали заключается в возможно полном удалении примесей, содержащихся в чугуне (серы, фосфора, кремния и др.), и уменьшении содержания углерода. Эти примеси крайне нежелательны, так как они отрицательно влияют на свойства стали — делают ее ломкой при обработке. Примеси удаляют, окисляя чугун кислородом воздуха. При соприкосновении кислорода с жидким чугуном окисляются не только примеси, но и железо, которое переходит в оксид железа (II). Образовавшийся FeO также принимает участие в окислении примесей (C, Mn, Si, P). После окончания окислительных реакций остаток FeO необходимо удалить, так как он ухудшает свойства стали. С этой целью в расплавленную сталь добавляют так называемые раскислители, например ферромарганец. Марганец реагирует с оксидом железа, образовавшийся оксид марганца выводят в виде шлака — силиката марганца.

При выплавке стали необходимо также удалить образующиеся оксиды кремния и фосфора. Для этого в процессе выплавки стали к перерабатываемому чугуну добавляют известь CaO . Известь реагирует с SiO_2 и P_2O_5 . Образующиеся шлаки — силикат и фторофосфат кальция — легкоплавкие вещества. Они всплывают на поверхность расплавленной стали и затем удаляются. Химические реакции, протекающие при производстве стали, представлены на схеме 13.

Перспективные технологии получения металлов

1. Прямое восстановление железа из руд, минуя стадию производства чугуна. Существует несколько способов прямого получения железа. Наибольшее распространение получили процессы получения губчатого железа и металлизированных окатышей из высококачественных руд и рудных концентратов восстановлением в шахтных печах газообразными восстановителями. В России этот процесс осуществляется на Старо-Оскольском электрометаллургическом комбинате. Процесс осуществляется по следующей схеме: руда непосредственно в карьере перерабатывается в концентрат — смешивается со связующими

Схема 13. Реакции, протекающие при производстве стали

Компонент чугуна	Реакции
Железо Углерод Примеси (Si, Mn, P) и др.	$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO} + Q$ $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ $2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$ $4\text{P} + 5\text{O}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_5$
	+ флюсы шлак (CaSiO_3 и др.)
Углерод	$\text{C} + \text{FeO} = \text{Fe} + \text{CO} - Q$
Примеси	$\text{Si} + 2\text{FeO} = \text{SiO}_2 + 2\text{Fe}$ $\text{Mn} + \text{FeO} = \text{MnO} + \text{Fe}$ Окислитель — $2\text{P} + 5\text{FeO} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Fe}$ оксид железа (II)
	+ флюсы (CaO) шлак
Образовавшийся в чугуне и неизрасходо- вавшийся FeO	Раскислители $2\text{FeO} + \text{Si} = 2\text{Fe} + \text{SiO}_2$ Окислитель — $\text{FeO} + \text{Mn} = \text{Fe} + \text{MnO} + \text{флюс}$ оксид железа (II)
	 вводят в сталь шлак

материалами (известью) и окусковывается в окатыш определенного размера. Сырые окатыши загружаются в реактор, где противотоком осуществляется восстановление железа конвертированным газом (60 % водорода и 35 % оксида углерода (II), полученного из метана: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$). В результате получают металлизированные окатыши, содержащие 90–93 % железа, они поступают в дуговую печь для выплавки стали, где окончательно избавляются от примесей. Преимущества этого метода очевидны: процесс

протекает при более низкой температуре, уменьшаются затраты на проведение плавки — не требуется топлива (кокса), устраняется загрязнение окружающей среды. Сталь, полученная по этому методу, отличается особой чистотой.

2. Безазотная плавка стали. Азот, содержащийся в воздухе, которым окисляются примеси в чугуне, растворяется в полученной стали и ухудшает ее свойства. Поэтому стали широко использовать кислородно-конвертерный способ, где воздух полностью заменяют кислородом. Это позволяет интенсифицировать реакции окисления и улучшить свойства полученной стали.

3. Конструирование строения металлов при их выплавке. Металлы и сплавы особой чистоты и заданного кристаллического строения получают при выплавке в условиях невесомости (в космосе). Эти эксперименты осуществляются на российских космических орбитальных станциях.

Широкому применению перспективных технологий пока препятствуют следующие факторы: большая стоимость используемой техники, очень большая энергоемкость, низкая производительность установок по сравнению с традиционными способами.

В настоящее время интенсивно развивается новое направление в создании принципиально новых материалов — нанотехнологии.

Нанотехнологии — это технологии изготовления сверхмикроскопических конструкций из мельчайших частиц материи.

Наноматериалы — соединения, структурные элементы которых имеют размеры не более ста нанометров (нм). Примерами использования таких материалов могут быть мельчайшие нанотрубки, применяемые в катализе, источниках тока и др. Нанотехнологии находят широкое применение в электронике, медицине, приборостроении и т. д.

Предметный указатель

- Адсорбция 149
Активированный комплекс 6
Активированный уголь 149
Алканы 181
Алкины 188
Аллотропия 59
Аллотропные модификации 76, 133
Алмаз 146
Алюминия оксид 247
гидроксид 247
Аминогруппа 203
Аминокислоты 203
Амфотерные гидроксиды 41
Ароматические углеводороды (арены) 190

Бинарные соединения 67
Биогеохимический цикл 56
Бокситы 243

Водородные соединения 62, 67

Галогенопроизводные 183
Гибридизация 177
Гидратация 23
Гидрокарбонаты 155
Гидролиз 47, 202
Гидросульфаты 90
Гидросульфиды 83
Гидросульфиты 86
Глицериды 200
Глицерин 196
Графит 147

Денатурация 205

Железные руды 251
Железа оксид 253
гидроксид 253

Жесткость воды 241
временная 241
постоянная 242
Жиры 200

Инертные газы 53, 55
Ион гидроксония 38
Ионы гидратированные 23

Карбоксильная группа 197, 203
Карбонат-ион 155
Карбонаты 155
Катализ 12
Катализаторы 12
Каталитические реакции 12
Кислород 71
Кислородные соединения 63, 68
Кислоты 38
Коррозия 223
химическая 223
электрохимическая 224
Красная кровяная соль 254
Криолит 243
Кристаллогидрат 24
Круговорот 56

Масштабные модели 179
Металлическая связь 209
Метанол 194
Мономер 186
Моносахарида 201
Мыла 200

Неэлектролиты 20
Нитрат 127

Озон 72
Окислитель 71
Окислительная активность 73
Оксид серы 85, 87
Омыление 200

- Ортофосфорная (фосфорная)
кислота 138
- Ортофосфаты (фосфаты) 139
- Основание 40
- Основность 38
- Пептидная связь 204
- Пероксид 230
- Пестициды 258
- Поливинилхлорид 259
- Полимер 186, 259
- Полипропилен 259
- Полисахариды 201
- Протекторная защита 227
- Растворитель 18
неполярный 19
полярный 19
- Реакции
галогенирования 183
гидратации 186
гидрирования 186
замещения 182
ионного обмена 37
обратимые 13
окислительно-
восстановительные 61
полимеризации 186
присоединения 186, 189
этерификации 198
- Селитры 127
- Серная кислота 88
- Сероводород 80
- Сероводородная кислота 83
- Скорость химической реакции 10
- Соли
двойные 44
кислые 44
основные 44
средние 44
- Сольватация 23
- Сплав 220
- Степень
диссоциации 34
окисления 71
полимеризации 186
- Сульфаты 90
- Сульфиды 83
- Сульфиты 86
- Тепловой эффект 8
- Термохимическое уравнение 8
- Токсические компоненты 257
- Турбулева синь 254
- Угарный газ 151
- Углекислый газ 151
- Угольная кислота 154
- Уравнения
ионные 35
полные 36
сокращенные 36
- Фосфорный ангидрид
(оксид фосфора) 137
- Фотоэлемент 232
- Фреоны 257
- Фуллерен 148
- Функциональная группа 193
- Циклоалканы 190
- Щелочноземельные металлы 237
- Электролитическая
диссоциация 21
- Электролиты 20
сильные 33, 39
слабые 33, 39
- Электрохимический ряд
напряжений 217, 218
- Энергия активации 6
- Этиленгликоль 195

Оглавление

Предисловие	3
Раздел I. Теоретические основы химии	
Глава 1. Химические реакции и закономерности их протекания	5
§ 1. Энергетика химических реакций	5
§ 2. Скорость химической реакции	9
Энергетика и пища. Калорийность жиров, белков и углеводов <i>(Дополнительный материал к главе 1)</i>	14
Глава 2. Растворы. Теория электролитической диссоциации	18
§ 3. Немного о растворителях	18
§ 4. Ионы — переносчики электрических зарядов	20
Некоторые сведения о структуре растворов. Кристаллогидраты <i>(Дополнительный материал к § 4)</i>	24
Практическая работа № 1	
Получение кристаллогидрата из безводной соли и изучение его свойств	25
§ 5. Механизм электролитической диссоциации веществ с ковалентной полярной связью	26
§ 6. Свойства ионов	29
Из истории создания и развития теории электролитической диссоциации <i>(Дополнительный материал к § 4–6)</i>	31
§ 7. Сильные и слабые электролиты. Количественные характеристики процесса электролитической диссоциации	33
§ 8. Реакции электролитов в водных растворах и их уравнения	35
§ 9. Кислоты как электролиты	38
§ 10. Основания как электролиты	40
§ 11. Соли как электролиты	44
Гидролиз солей <i>(Дополнительный материал к § 11)</i>	47
Химические реакции в свете трех теорий: атомно-молекулярного учения, электронного строения атома, теории электролитической диссоциации <i>(Дополнительный материал к главам 1 и 2)</i>	49
Раздел II. Элементы-неметаллы и их важнейшие соединения	
Глава 3. Общая характеристика неметаллов	52
§ 12. Элементы-неметаллы в периодической системе Д.И. Менделеева и в природе	52

§ 13.	Простые вещества-неметаллы, их состав, строение, общие свойства и способы получения	58
§ 14.	Водородные и кислородные соединения неметаллов	62
Глава 4.	Подгруппа кислорода и ее типичные представители	65
§ 15.	Общая характеристика элементов подгруппы кислорода и их простых веществ	65
	Биологические функции халькогенов <i>(Дополнительный материал к § 15)</i>	69
§ 16.	Кислород. Озон	70
	Круговорот кислорода в природе <i>(Дополнительный материал к § 16)</i>	75
§ 17.	Сера как простое вещество. Аллотропия и свойства серы	76
§ 18.	Сероводород. Сульфиды	79
§ 19.	Кислородсодержащие соединения серы (IV)	84
§ 20.	Кислородсодержащие соединения серы (VI)	87
	Круговорот серы в природе. Экологические проблемы, связанные с кислородсодержащими соединениями серы <i>(Дополнительный материал к главе 4)</i>	95
Глава 5.	Подгруппа азота и ее типичные представители	99
§ 21.	Общая характеристика элементов подгруппы азота	99
	История открытия и исследования элементов подгруппы азота <i>(Дополнительный материал к § 21)</i>	104
§ 22.	Азот как элемент и как простое вещество	106
§ 23.	Аммиак	109
	Практическая работа № 2	
	Получение аммиака и опыты с ним	116
§ 24.	Оксиды азота	117
§ 25.	Азотная кислота и ее соли	122
	Круговорот азота в природе <i>(Дополнительный материал к § 22–25)</i>	130
§ 26.	Фосфор как элемент и простое вещество	132
§ 27.	Соединения фосфора	136
	Круговорот фосфора в природе <i>(Дополнительный материал к § 26–27)</i>	140
Глава 6.	Подгруппа углерода	144
§ 28.	Положение элементов подгруппы углерода в периодической системе, строение их атомов	144
§ 29.	Аллотропные модификации углерода	146
§ 30.	Адсорбция. Химические свойства углерода	149
§ 31.	Оксиды углерода	151
§ 32.	Угольная кислота и ее соли	154

§ 33.	Круговорот углерода в природе	157
Практическая работа № 3		
Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств.		
Распознавание карбонатов		158
§ 34.	Кремний и его свойства. Соединения кремния	159
Силикатная промышленность		
(Дополнительный материал к § 34)		164
Глава 7. Общие сведения об органических соединениях 167		
§ 35.	Возникновение и развитие органической химии – химии соединений углерода	167
§ 36.	Классификация углеводородов	173
§ 37.	Электронное и пространственное строение углеводородов	176
§ 38.	Физические и химические свойства предельных углеводородов (алканов)	181
Практическая работа № 4		
Определение качественного состава органического вещества		184
§ 39.	Непредельные углеводороды этиленового ряда (алкены)	185
§ 40.	Непредельные углеводороды ацетиленового ряда (алкины)	188
§ 41.	Циклические углеводороды	190
Природные источники углеводородов. Нефть. Нефтепродукты		
(Дополнительный материал к § 39–41)		191
§ 42.	Спирты	193
§ 43.	Предельные одноосновные карбоновые кислоты	197
§ 44.	Жиры	199
§ 45.	Углеводы	201
§ 46.	Белки	203

Раздел III. Металлы

Глава 8. Общие свойства металлов 207		
§ 47.	Элементы-металлы. Особенности строения их атомов. Положение металлов в периодической системе Д.И. Менделеева	207
Кристаллическая структура металлов и ее влияние на свойства веществ		
(Дополнительный материал к § 47)		210
§ 48.	Химические свойства металлов	213
Электрохимический ряд напряжений металлов и его использование при выполнении самостоятельных работ		
(Дополнительный материал к § 48)		217

§ 49.	Сплавы	220
	Коррозия металлов и сплавов	
	(Дополнительный материал к главе 8)	223
Глава 9.	Металлы главных и побочных подгрупп	227
§ 50.	Характеристика s-элементов IA-группы периодической системы и образуемых ими простых веществ	227
	Распространение в природе и биологическое значение щелочных металлов	
	(Дополнительный материал к § 50)	233
§ 51.	Металлы IIА-группы периодической системы Д.И. Менделеева и их важнейшие соединения	235
§ 52.	Распространение и роль металлов IIА-группы в природе.	
	Жесткость воды	240
	Роль металлов IIА-группы в живой природе	
	(Дополнительный материал к § 52)	242
§ 53.	Алюминий	243
	Металлы IVA-группы, принадлежащие к p-элементам	
	(Дополнительный материал к § 52–53)	248
§ 54.	Металлы, принадлежащие к d-элементам.	
	Железо и его важнейшие соединения	250
	Практическая работа № 5	
	Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»	255

Раздел IV. Химия и жизнь

Глава 10.	Человек в мире веществ	256
§ 55.	Вещества, вредные для здоровья человека и окружающей среды	256
§ 56.	Полимеры и жизнь	259
§ 57.	Химия и здоровье человека	261
§ 58.	Минеральные удобрения на вашем участке	264
	Практическая работа № 6	
	Минеральные удобрения	268
Глава 11.	Производство неорганических веществ и их применение	271
§ 59.	Химическая технология как наука	271
§ 60.	Металлургия	275
	Предметный указатель	281

Учебное издание

**Кузнецова Нинель Евгеньевна
Титова Ирина Михайловна
Гара Наталья Nikolaevna**

Химия

9 класс

Учебник для учащихся
общеобразовательных учреждений

Редактор *O.M. Нечаева*

Внешнее оформление *E.B. Согановой*

Художник *Л.Я. Александрова*

Художественный редактор *E.A. Magadova*

Компьютерная верстка *M.B. Никитиной, Н.П. Горловой*

Технические редакторы *M.B. Плещакова, Л.Е. Пухова*

Корректоры *O.Ч. Кохановская, Л.А. Савосина*

Подписано в печать 04.05.11. Формат 70×90/16
Гарнитура NewBaskervilleC. Печать офсетная
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 18,0
Тираж 5000 экз. Заказ № 670.

ООО Издательский центр «Вентана-Граф»
127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, корп. 3
Тел./факс: (495) 611-15-74
E-mail: info@vgf.ru, <http://www.vgf.ru>

Отпечатано в ОАО «ПИК „Офсет“»
660075, г. Красноярск, ул. Республики, 51
Тел.: (391) 211-76-20. E-mail: marketing@pic-ofset.ru