

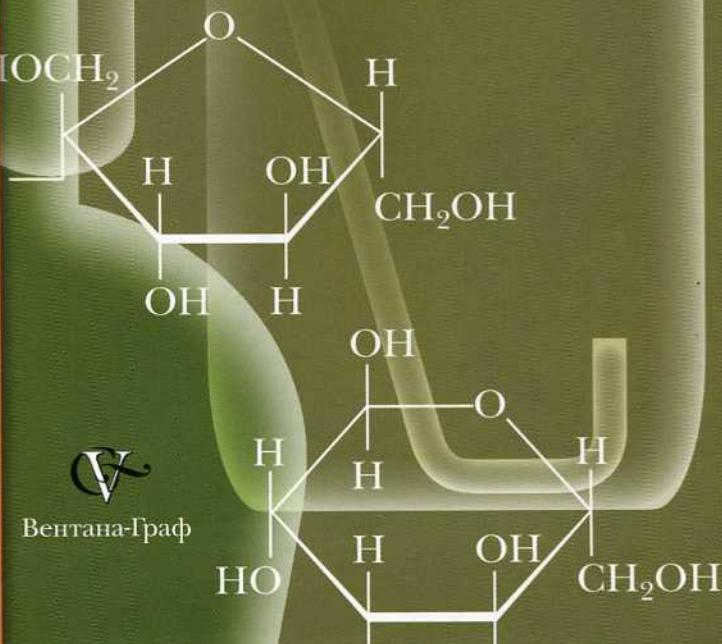
1	He	2
$1 \pm 7$	$1s^1$	$4.002802 \pm 2$
РОД	1	ГЕ
9	Ne	2
$103 \pm 1$	$2s^2 2p^5$	$20,179 \pm 1$
2	7	2s
		НЕОН
17	Ar	2
$\pm 1$	$3s^2 3p^5$	$39,948 \pm 1$
2	8	$3s^2 3p^6$
		АР
Mn	(26) Fe	26
$4s^2$	$54,9380 \pm 1$	$55,847 \pm 3$
МАРГАНЕЦ	14	2
r	Kr	36
$\pm 1$	$4s^2 4p^5$	$83,80 \pm 1$
2	8	$4s^2 4p^6$
	КРИПТОН	2
Tc	(44) Ru	44
$5s^2$	$97,9072$	$101,07 \pm 2$
ТЕХНЕЦИЙ	15	2
53	Xe	54
$15 \pm 1$	$5s^2 5p^5$	$131,29 \pm 3$
2	8	$5s^2 5p^6$
	КСЕНОН	2
Re	(76) Os	76
$6s^2$	$186,207 \pm 1$	$190,2 \pm 1$
РЕНИЙ	32	2
t	Rn	86
$71$	$6s^2 6p^5$	$222,0176$
Г	8	$6s^2 6p^6$
	РАДОН	2
Bh	(108) Hs	108
$7s^2$	[262]	[265]
БОРИЙ	32	8
	32	2
	ХАССИЙ	
*ЛАНТАНОИДЫ		
d	Tb	65
$\pm 3$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$158,9254 \pm 1$
ЛИНИЙ	25	8
	18	$4f^6 6s^2$
	2	2
	ТЕРБИЙ	
** АКТИНОИДЫ		
m	Bk	97
$96$	$2_9^{25} 25^{32}$	$2_9^{26} 26^{32}$

Профильный уровень

# Химия

# 11

Часть 2



V  
Вентана-Граф

Н.Е. Кузнецова  
Т.Н. Литвинова  
А.Н. Лёвкин

# Химия

## 11

класс

Профильный уровень

Учебник для учащихся  
общеобразовательных  
учреждений

*В двух частях*

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

Издание второе

Под редакцией  
проф. Н.Е. Кузнецовой

Рекомендовано Министерством  
образования и науки  
Российской Федерации



Москва  
Издательский центр  
«Вентана-Граф»  
2011

**Учебник включён в федеральный перечень**

**Кузнецова Н.Е.**

Х89 Химия : 11 класс : профильный уровень : учебник для учащихся общеобразовательных учреждений : в 2 ч. Ч. 2 / Н.Е. Кузнецова, Т.Н. Литвинова, А.Н. Лёвкин ; под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. – 2-е изд. – М. : Вентана-Граф, 2011. – 256 с. : ил.

ISBN 978-5-360-02714-0 (ч. 2)

ISBN 978-5-360-02715-7 (общ.)

Учебник предназначен для изучения химии в старшей школе на профильном уровне. Предложенный курс ориентирован на обобщение и систематизацию изученного прежде материала. Информация для углублённого изучения выделена шрифтом, отличным от основного.

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

ББК 24я72

**Условные обозначения**



Вопросы, над которыми полезно подумать, готовясь к очередному уроку химии, и вопросы по ходу урока



Информация для углублённого изучения



Химический опыт



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



Вопросы и задания посложнее



Наиболее трудные задания



Творческие задания

© Кузнецова Н.Е., Литвинова Т.Н.,  
Лёвкин А.Н., 2005

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2005

© Кузнецова Н.Е., Литвинова Т.Н.,  
Лёвкин А.Н., 2007

© Издательский центр «Вентана-Граф», 2007

ISBN 978-5-360-02714-0 (ч. 2)

ISBN 978-5-360-02715-7 (общ.)

## Раздел IV

# Обзор химических элементов и их соединений на основе периодической системы

## Глава 8

### Неметаллы и их характеристика

Начиная обзор химических элементов-неметаллов и их соединений, обратимся к периодической системе, отражающей положение элементов и на его основе строение и свойства, а также к теоретическим основам общей химии, позволяющим объяснить химические явления конкретных элементов и их соединений.

## § 35. Водород и его соединения. Вода как растворитель и химический реагент

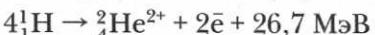
- Каковы строение атома водорода, его валентность и степени окисления?
- Что вам известно об изотопах водорода?
- Какие способы получения водорода вам известны?
- Какие физические и химические свойства характерны для водорода?
- Каковы области применения водорода?

### Водород — химический элемент

Водород — первый элемент периодической системы. В курсе химии 8 класса вы достаточно подробно изучили водород как «элемент, рождающий воду и энергию», а впоследствии расширяли и применяли знания о нём.

Водород — самый распространённый элемент в космосе. Он составляет основную часть межзвёздной среды и газовых туманностей, а на Земле — около 1% её массы, занимает девятое место по содержанию в земной коре.

■ Водород присутствует в атмосфере некоторых планет в виде простого вещества и соединений. На водород приходится около половины массы Солнца и большинства других звёзд. В недрах Солнца происходит постоянное превращение ядер атомов водорода в ядра атомов гелия. Эта ядерная реакция является основным источником энергии, постоянно излучаемой Солнцем. Она многостадийная и в обобщённом виде может быть представлена следующим уравнением:



В земных условиях водород находится преимущественно в виде соединений. В атмосфере содержится весьма незначительное количество водорода (0,0001% по числу

атомов), куда он поступает из Мирового океана в результате процессов преобразования органических веществ с выделением водорода, фотохимических процессов, протекающих в атмосфере, и из кратеров вулканов.

В природе существует три различных изотопа водорода: **протий** –  ${}_1^1\text{H}$  (99,985 %), **дейтерий** (D) –  ${}_1^2\text{H}$  (0,015 %) и радиоактивный тяжёлый изотоп **тритий** (T) –  ${}_1^3\text{H}$ . Радиоактивный сверхтяжёлый тритий (период полураспада – 12,5 года) содержится в весьма малых количествах.

Водород – *важнейший биогенный элемент*. Он входит в состав нукleinовых кислот, белков, углеводов и других биологически важных веществ.

■ В атоме водорода имеются один протон и один электрон. Электронная формула атома водорода –  $1s^1$ .

Единственный электрон находится в непосредственном поле воздействия ядра атома, т. к. не экранируется другими электронами. Атом водорода может отдавать электрон, образуя катион  $\text{H}^+$ . При этом водород сходен со щелочными металлами и проявляет степень окисления +1. Однако атом водорода может и присоединять электрон, превращаясь в гидрид-ион:  $\text{H}^0 + \bar{e} \rightarrow \text{H}^-$ . Например, в реакциях водорода с активными металлами образуются гидриды, где степень окисления водорода – 1 ( $\text{LiH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.).

Катион водорода обладает чрезвычайно малым размером (на несколько порядков меньше размеров других атомов и их ионов), малой массой ( $\approx 1$  а. е. м.). Вследствие этого протон обладает аномально сильным поляризующим действием, большой проникающей способностью в электронные структуры других атомов, образуя «ониевые» соединения (ионы оксония и гидроксония водорода –  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ион аммония  $\text{NH}_4^+$ ).

### Водород – простое вещество

Молекула водорода двухатомная –  $\text{H}_2$ . Химическая связь в молекуле водорода – ковалентная неполярная:



В результате взаимодействия двух атомов водорода образуется общее электронное облако и устанавливается достаточно прочная связь ( $E_{\text{св}} = 436$  кДж/моль,  $l_{\text{св}} = 0,074$  нм). Этим объясняется сравнительно небольшая активность молекулярного водорода при обычной температуре.

**Физические свойства водорода.** Водород – самый лёгкий из всех газов ( $\rho = 0,0899$  г/л), он не имеет цвета и запаха, при определённых условиях может находиться в разных агрегатных состояниях – газообразном, жидком и твёрдом. Водород имеет очень низкие температуры кипения ( $t_{\text{кип}} = -252,6$  °C) и плавления ( $t_{\text{пл}} = -259,1$  °C).

Среди газов водород обладает наибольшей теплопроводностью, высокой скоростью диффузии. Газ водород малорастворим не только в воде, но и в дру-

гих, особенно органических, растворителях. Вместе с тем он хорошо растворяется в расплавах и сплавах некоторых металлов, например в платине, палладии. Это свойство находит широкое промышленное применение.

**Проблема.** Предложите объяснения причин хорошей растворимости водорода в некоторых твёрдых веществах и материалах (платине, сталью, керамике и др.).

**Химические свойства водорода.** Особенности строения атомов и молекул водорода обусловливают его химические свойства как простого вещества. Водород реагирует со многими простыми и сложными веществами.

**Задание.** Приведите примеры взаимодействия водорода с простыми и сложными веществами. Укажите типы реакций водорода.

Поскольку степень окисления элементов в простых веществах равна нулю, реакции водорода (табл. 21) являются окислительно-восстановительными.

**Таблица 21. Химические свойства водорода**

Реагенты	Уравнения и типы реакций	Окислительно-восстановительные свойства водорода
1	2	3
Неметаллы (кислород, сера, азот, галогены)	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow[t]{h\nu} 2\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{ } 2\text{NH}_3$ Реакции соединения, окислительно-восстановительные	Восстановитель
Металлы	$\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{NaH}$ $\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{CaH}_2$ Реакции соединения, окислительно-восстановительные	Окислитель
Оксиды	$\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$ Реакции замещения	Восстановитель
Органические вещества	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{кат.}]{ } \text{C}_2\text{H}_6$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{кат.}]{ } \text{C}_2\text{H}_4$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[t, \text{кат.}]{ }$ $\xrightarrow{\quad\quad\quad} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 +$ $+ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Восстановитель

1	2	3
	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\text{50--100 } ^\circ\text{C}]{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$ Полное гидрирование без разрыва цикла $\text{C}_6\text{H}_6 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат., } t > 300^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_{14}$ Полное гидрирование с разрывом цикла $\text{R}-\text{COH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}}$ $\longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{\text{кат., } t} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Жидкий жир + $\text{H}_2 \rightarrow$ Твёрдый жир Все реакции – реакции присоединения (гидрирования)	

**Применение водорода.** Водород в виде простого вещества широко применяется в промышленности и лабораторной практике. Области его использования тесно связаны с его свойствами.

Он применяется для заполнения воздушных шаров, аэростатов, стратостатов, метеорологических зондов. История воздухоплавания непосредственно связана с водородом (см. учебник химии для 8 класса, § 63). Однако лёгкая воспламеняемость резко ограничивает возможности его применения.

Водород является перспективным экологически чистым топливом.

**?** Почему водород считают экологически чистым топливом?

Хотя водород не является дешёвым топливом, перспективы его использования тщательно изучаются во всем мире. Это топливо эффективно и в плане энергетики (его теплота сгорания в три раза больше, чем у керосина). Поэтому интенсивно разрабатываются технологии получения и хранения водорода, имеющего очень низкую температуру кипения ( $-253^\circ\text{C}$ ), а также модели автомобилей и летательных аппаратов, работающих на этом топливе.

В настоящее время одной из перспективных областей применения жидкого водорода является использование его в качестве ракетного топлива для космических кораблей. Другой не менее важной отраслью применения водорода, основанной на его высокой реакционной способности, является химическая промышленность и металлургия.

Водород в качестве сырья применяют в неорганическом и в органическом синтезах. Большое количество водорода идёт на получение кислот, амиака, который затем используют в производстве минеральных удобрений. Как сырьё и как реагент водород широко применяют в промышленном органическом синтезе для получения метанола и других органических соединений. Его также используют для превращения жидких жиров растительного происхождения в твёрдые заменители животного масла. Обогащая водородом низкокачественные угли, их превращают в высококачественное жидкое топливо. В металлургии водород применяют для восстановления ценных металлов из их руд.

**Получение водорода.** В промышленности, науке и технике используют разные способы получения водорода (табл. 22). Наиболее распространённым источником получения водорода являются вода и углеводороды.

**Таблица 22. Способы получения водорода в лаборатории и промышленности**

Источник водорода	Схема процесса	Способ получения
Вода	$2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{H}_2 + \text{O}_2$	Промышленный электролиз воды
	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CO} + \text{H}_2$ $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$	Промышленный способ: пары воды пропускают над нагретым углём или железом
Углеводороды	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Ni}]{t} \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Fe}_2\text{O}_3]{t} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Катализитическое восстановление водяного пара, промышленная конверсия метана
	$2\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{t} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Промышленный крекинг углеводородов
Кислоты	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} = \text{H}_2 + \text{ZnSO}_4$	Лабораторный способ: действие разбавленных кислот (кроме азотной и нерастворимых) на металлы, расположенные в ряду напряжений левее водорода

### Вода

В связанном виде водород входит в состав многих горных пород (бурого каменного угля, нефти и др.), ряда природных минералов, органических соединений, в том числе образующихся в животных и растительных организ-

маках, неорганических соединений (пероксида водорода, кислот, щелочей, металлических гидридов, комплексных соединений и др.). Однако важнейшим соединением водорода является вода.

■ Изотопия водорода и кислорода ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) является причиной различного изотопного состава воды. В природе она представлена в следующих соотношениях: 99,73 % –  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ; 0,2 % –  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ; 0,03 % –  $\text{HD}^{16}\text{O}$  и т. д. Особый интерес представляет тяжёлая вода –  $\text{D}_2\text{O}$ , которая по свойствам существенно отличается от обычной воды.

Обычная вода обладает важными биологическими функциями. В живых организмах она транспортирует питательные вещества в клетки, сохраняет внутриклеточное давление и форму клеток, участвует в терморегуляции и биохимических реакциях. Тяжёлая вода даже в незначительном количестве угнетающе действует на живые организмы. Тяжёлую воду используют в ядерных реакторах. Её накапливают путём многократного электролиза обычной воды. В составе вод Земли представлена и сверхтяжёлая вода, содержащая в своём составе тритий, но её чрезвычайно мало (на всей планете – менее 20 кг).

Вода – ковалентное полярное соединение. Её молекула имеет угловое строение (рис. 41). Угол между связями  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  равен не 90, а  $104,5^\circ$ . Такое его сходство с тетраэдрическим углом ( $109,5^\circ$ ) возможно благодаря тому, что атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Две  $sp^3$ -гибридные орбитали содержат неспаренные электроны и участвуют в образовании полярных связей с двумя атомами водорода. Две другие гибридные орбитали заняты неподелёнными парами электронов.

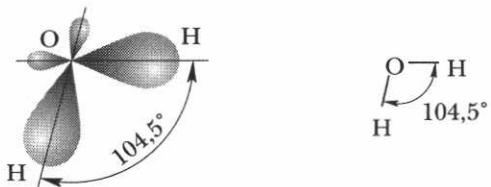


Рис. 41. Схема строения молекулы воды

■ Некоторое отклонение валентного угла в молекуле воды от тетраэдрического объясняется неравнозначностью электронных облаков, окружающих атом кислорода в молекуле воды (только 4 из 8 электронов, занимающих гибридные  $sp^3$ -орбитали атома кислорода, образуют связи  $\text{O}-\text{H}$ ). Это приводит к определённой асимметрии в распределении электронных облаков вокруг атома кислорода и, как следствие, к уменьшению угла связи на  $5^\circ$ .

Молекула воды является диполем (дипольный момент равен  $1,82\text{ D}$ ). Вследствие полярности молекул вода является универсальным растворителем веществ, имеющих ковалентное полярное и ионное строение.

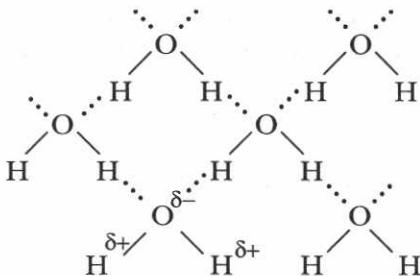
**Проблема.** Как объяснить, что  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$ , имеющие большую молекулярную массу, чем вода, в обычных условиях находятся в газообразном состоянии? При этом температуры их кипения и плавления ниже, чем у воды.

■ Для воды характерно образование многочисленных межмолекулярных ассоциатов. Это обуславливает высокие температуры плавления и кипения.

Высокая полярность молекул воды и склонность к межмолекулярной ассоциации объясняют высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon = 80,1$  при  $20^\circ\text{C}$ ), существенную теплоту испарения (40,8 кДж/моль), а также теплоёмкость и теплопроводность. Благодаря полярности молекул вода является прекрасным растворителем и стабилизатором растворённых молекул и ионов.

**?** Какова причина образования ассоциатов молекул воды?

В основе ассоциации молекул воды лежит образование водородных связей. Одна молекула воды может образовывать четыре водородные связи с четырьмя соседними молекулами.



■ Если вода находится в твёрдом состоянии (в виде льда), атом кислорода каждой молекулы воды участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды. В результате молекулы располагаются так, что образуют слои. Каждая молекула связана с тремя другими, принадлежащими к тому же слою, и с одной молекулой из другого слоя.

Структура льда является неплотной, в ней существуют пустоты, размеры которых превышают размеры молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . При плавлении льда разрушается лишь часть водородных связей. Поэтому при температурах, близких к  $4^\circ\text{C}$ , жидкая вода содержит как остатки структуры льда, так и отдельные молекулы (энергия разрыва водородной связи в воде составляет около 25 кДж/моль). При нагревании воды часть теплоты затрачивается на разрыв водородных связей. Этим объясняется её высокая теплоёмкость.

**Физические свойства воды.** В обычных условиях вода – это жидкое вещество без цвета и запаха, имеющее низкую электрическую проводимость, с  $t_{\text{кип}} = 100^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{пл}} = 0^\circ\text{C}$ .

**Проблема.** Как объяснить аномальные свойства воды? Ваши аргументы.

Вода – единственное вещество, которое после плавления сначала уменьшается в объёме (сжимается), а затем, по мере роста температуры, начинает расширяться. При температуре 4 °С вода имеет максимальную плотность, равную 1 г/см<sup>3</sup>. Такая аномалия воды имеет огромное значение для жизни в водоемах, так как обеспечивает на глубине температуру не ниже +4 °С.

Вода – уникальное вещество, у которого плотность в твёрдом состоянии ниже, чем в жидком, поэтому лёд плавает у поверхности воды. Если бы не это свойство, водоёмы промерзали бы до дна зимой, а летом не могли бы оттаивать.

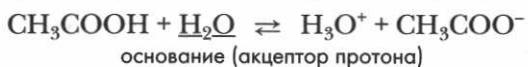
**Химические свойства воды.** Вода – химически реакционноспособное вещество. Она взаимодействует со многими простыми и сложными веществами и в химических реакциях может выступать в качестве как кислоты, так и основания, как окислителя, так и восстановителя. Молекулы воды могут быть лигандами в комплексных соединениях.

Вам известно, что вода взаимодействует: с активными металлами – при обычных условиях, с металлами средней активности (Mg, Zn) – при нагревании или прокаливании с выделением водорода.

Вода реагирует с растворимыми кислотными оксидами (SO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.) с образованием соответствующих кислот и с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов (Na<sub>2</sub>O, CaO, BaO и др.) с образованием оснований.

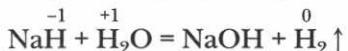
**Задание.** Докажите на конкретных примерах наличие у воды как реагента кислотно-основных и окислительно-восстановительных функций. Запишите соответствующие уравнения реакций, повторив материал § 28.

■ Вода является амфотерным электролитом. Вода может присоединять или отдавать протон, проявляя таким образом амфотерные свойства:



Водород и кислород в молекуле воды находятся в устойчивых степенях окисления. В связи с этим вода не обладает выраженными окислительно-восстановительными свойствами. Окислительно-восстановительные реакции возможны при взаимодействии воды с сильными окислителями и восстановителями.

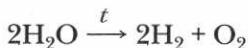
Как было упомянуто выше, окислительно-восстановительные процессы происходят при взаимодействии воды с металлами. Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов являются сильными восстановителями и тоже взаимодействуют с водой, которая играет роль окислителя:



При взаимодействии с сильнейшим окислителем – фтором – вода проявляет восстановительные свойства:



При температуре выше 2500 °С водяной пар разлагается на водород и кислород, т. е. происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс:



Для воды характерны реакции *гидратации* (присоединение воды к веществу) и *гидролиза* (обменная реакция), идущие без изменения степени окисления. Электролиты при растворении в воде образуют гидратированные ионы. Прочность связи иона с молекулами воды зависит от природы иона, его заряда, размера, строения электронной оболочки, а также от концентрации и температуры раствора. Некоторые ионы образуют настолько прочные связи с молекулами воды, что в гидратированном состоянии могут существовать не только в растворе, но и в твёрдом виде. Этой особенностью объясняется *образование кристаллогидратов*, например  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Взаимодействие воды с некоторыми солями приводит к их гидролизу. Ему подвержены и многие органические вещества.

### Пероксид водорода

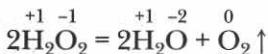
Кроме воды, существует ещё одно соединение водорода с кислородом – пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  – бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения 150,2 °С и плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup>, неустойчивая при комнатной температуре, взрывоопасная в концентрированном растворе.

Раствор пероксида водорода – очень слабая кислота ( $K_d = 1,5 \cdot 10^{-12}$ ). Её диссоциация идёт по схеме:

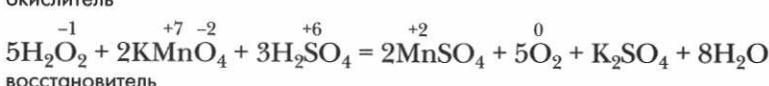
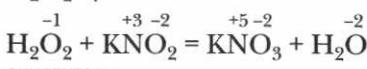


Для пероксида водорода характерны окислительно-восстановительные реакции.

■ При хранении на свету, при нагревании, действии катализаторов пероксид водорода разлагается на воду и кислород:



Это так называемая реакция *диспропорционирования*. Атомы кислорода в молекуле пероксида водорода находятся в промежуточной степени окисления –1. Поэтому  $\text{H}_2\text{O}_2$  проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Применение пероксида водорода обусловлено его окислительными свойствами и безвредностью продукта восстановления ( $H_2O$ ). Его используют для отбеливания мехов и тканей, для протравливания и дезинфекции семян, в парикмахерском деле, в сельском хозяйстве. Раствор  $H_2O_2$  с концентрацией 30% называется **пергидролем**, а 3%-й раствор применяют как дезинфицирующее и кровоостанавливающее средство в медицине. В качестве сильного окислителя пероксид водорода применяют и в ракетной технике.

**Основные понятия.** Водород • Соединения водорода • Вода • Пероксид водорода • Гидриды

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Даны вещества:  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Mg$ ,  $HCl$ ,  $CuO$ . Составьте не менее пяти уравнений реакций возможного взаимодействия этих веществ между собой.
- 2. Напишите уравнения реакций и укажите роль водорода в реакциях, образующих цепочку превращений:
  - $CH_4 \rightarrow H_2 \rightarrow LiH \rightarrow H_2 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2$
  - $O_2 \rightarrow Na_2O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$
  - $H_2 \rightarrow LiH \rightarrow H_2 \rightarrow HCl \rightarrow H_2$
- 3. Плотность по воздуху смеси водорода и кислорода составляет 0,276. Вычислите объёмные доли каждого из газов в смеси.
- 4. Какую массу металлического натрия надо взять, чтобы при его взаимодействии с 1 л воды образовался раствор с массовой долей вещества 10%?
- 5. Закончите уравнения реакций получения водорода:
  - $NaH + H_2O =$
  - $Zn + NaOH =$
  - $Fe + H_2O(\text{пар}) =$
  - $Al + H_2SO_4(\text{разб.}) =$
- 6. Приведите не менее пяти уравнений реакций взаимодействия воды со сложными неорганическими и органическими веществами.
- \* 7. Почему воду называют уникальным веществом? Составьте собственный проект исследования и приведите доказательства уникальных свойств воды.

## § 36. Общая характеристика галогенов и их соединений

? Повторите материал о галогенах из учебника химии для 8 класса.

Какие элементы называют галогенами?

Каковы валентные возможности и степени окисления элементов-галогенов?

Сравните свойства галогенов как простых веществ.

Охарактеризуйте важнейшие соединения галогенов — галогеноводороды.

Какие кислородсодержащие соединения галогенов вам известны? Назовите их главные свойства.

### Галогены

Элементы F, Cl, Br, I, At, называемые **галогенами** (от греч. *halós* — «соль» и *genesis* — «происхождение»), находятся в VIIA-группе периодической системы Д.И. Менделеева (см. учебник химии для 8 класса, § 65).

**Галогены-элементы.** Галогены являются *p*-элементами, т. к. последним в их атомах заполняется *p*-подуровень. Общая электронная конфигурация валентного слоя атома —  $ns^2np^5$ , где *n* принимает значения от 2 до 6. В таблице 23 представлены некоторые характеристики этих элементов.

Таблица 23. Физико-химические характеристики *p*-элементов VIIA-группы

Характеристики	F	Cl	Br	I
Электронная формула	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
Энергия ионизации, кДж/моль	1681	1251,1	1139,9	1008,4
Относительная электроотрицательность	4,0	3,0	2,8	2,5
Радиус атома, нм	0,064	0,099	0,114	0,133
Радиус иона, нм	0,133	0,181	0,196	0,220
Степень окисления	-1	-1, +1, +3, +4, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
Содержание в организме человека, % от массы	$10^{-5}$	0,1	$10^{-4}$	$10^{-4}$
Содержание в земной коре, %	0,066	0,05	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

Астат – радиоактивный элемент с малым периодом полураспада, отличающийся по своим свойствам от остальных галогенов.

**Задание.** Вы уже знаете, что галогены, кроме фтора, имеют различные степени окисления. Приведите соответствующие примеры таких соединений галогенов.

У галогенов степень окисления атома в соединениях находится в пределах от  $-1$  (атом приобретает конфигурацию благородного газа) до  $+7$  (кроме фтора, который является самым электроотрицательным элементом в периодической системе) (табл. 24).

**Таблица 24. Примеры соединений галогенов с различными степенями окисления**

Элемент	Степень окисления					
	$-1$	0	$+1$	$+3$	$+5$	$+7$
F	HF	$F_2$	–	–	–	–
Cl	HCl	$Cl_2$	HClO	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Br	HBr	$Br_2$	HBrO	$BrF_3$	$HBrO_3$	$HBrO_4$
I	HI	$I_2$	HIO	$ICl_3$	$HIO_3$	$H_5IO_6$

■ Элементы хлор и бром по значению относительной электроотрицательности близки к азоту, иод – к сере. Фтор обладает наименьшим атомным радиусом, в его атоме на валентном слое нет  $d$ -орбитали, и в результате он проявляет только степень окисления, равную  $-1$ . Таким образом, фтор-простое вещество может быть лишь окислителем.

**Галогены – простые вещества.** Они состоят из двухатомных молекул с ковалентными неполярными связями. Строение их молекул определяет их физические и химические свойства.



Вспомните физические свойства галогенов.

*Фтор* – газ желтовато-зеленоватого цвета с очень резким запахом. *Хлор* – газ жёлто-зелёного цвета с удушающим запахом, негорючий, в 2,5 раза тяжелее воздуха,  $\rho = 3,214 \text{ г/л}$ ,  $t_{\text{пл}} = -101^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = -34^\circ\text{C}$ . *Бром* – жидкость красно-бурого цвета,  $\rho = 3,12 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = -7^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 59^\circ\text{C}$ . Пары брома имеют резкий удушливый запах. Бром плохо растворяется в воде (его водный раствор называют «бромной водой») и хорошо – в неполярных растворителях (сероуглероде, бензоле и др.). *Иод* – твёрдое чёрно-фиолетовое кристаллическое вещество (рис. 42) с металлическим блеском и острым запахом (летучее вещество),  $\rho = 4,94 \text{ г/см}^3$ ,  $t_{\text{пл}} = 114^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 186^\circ\text{C}$ . При нагревании кристал-

лов иода образуются пары фиолетового цвета. Иод малорастворим в воде, но хорошо растворяется в спирте и неполярных растворителях. Раствор иода в этаноле называют «иодной настойкой».

*Все галогены чрезвычайно токсичны. Обращаться с ними надо очень осторожно, соблюдая технику безопасности.*

По физическим и химическим свойствам галогены – типичные неметаллы. Для них характерны окислительно-восстановительные реакции. Они обладают ярко выраженной окислительной способностью, которая снижается в ряду  $F_2 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Br_2 \rightarrow I_2$  (табл. 25). Та же тенденция характерна для таких свойств, как прочность связи в молекулах и химическая активность.

*Рис. 42. Кристаллический иод*



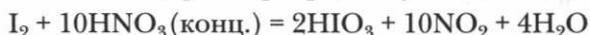
**Таблица 25. Химические свойства галогенов**

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
1	2	3
Окислительные свойства в ОВР		
Металлы	$2Fe + 3F_2 = 2FeF_3$ $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$ $2Fe + 3Br_2 = 2FeBr_3$ $Fe + I_2 = FeI_2$	В реакциях металлов с галогенами образуются галогениды. Окислительная способность галогенов снижается от фтора к иоду, о чём говорит глубина окисления железа в данных примерах
Неметаллы	$Cl_2 + H_2 = 2HCl$ $2F_2 + Xe = XeF_4$ $5Cl_2 + 2P = 2PCl_5$ $3Br_2 + 2P = 2PBr_3$	$F_2$ как более сильный окислитель окисляет инертные газы $Xe$ , $Kr$ . Галогены (кроме $F_2$ ) непосредственно не взаимодействует с $O_2$
Галогениды металлов	$Cl_2 + 2KBr = 2KCl + Br_2$ $Br_2 + 2KI = 2KBr + I_2$ $Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$	$F_2$ обычно в таких реакциях не используют, т. к. он реагирует с водой
ОВР – диспропорционирования		
Вода	$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$ $Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HBrO + HBr$ $I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons HIO_3 + 6HI$	Температура не выше комнатной. Фтор при взаимодействии с водой окисляет кислород

1	2	3
Щёлочи	1) $6\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KClO}_3 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ 2) $2\text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KClO} + \text{KCl}$	1 – при нагревании ( $t^\circ > 50^\circ\text{C}$ ) 2 – при охлаждении ( $t^\circ = 0^\circ\text{C}$ )

Длина связи в молекуле  $\text{F}_2$  меньше, чем в молекулах  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Br}_2$ , но из-за сильного отталкивания неподелённых пар энергия связи в молекуле фтора меньше, чем у других галогенов, вследствие чего фтор – самый активный из неметаллов, сильнейший окислитель.

Восстановительные свойства для галогенов не характерны. В редких случаях галогены (кроме фтора) могут быть восстановителями, например:



■ **Применение галогенов.** Фтор играет очень важную роль в промышленности. Его используют для получения фторуглеродов, например  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , известного под названием «фреон-12», который долго служил хладагентом в холодильных установках, а также применялся для заполнения аэрозольных баллончиков. В настоящее время из-за влияния фреона на озоновый слой Земли его применение ограничено. Фторуглероды используют также в качестве смазочных материалов и для изготовления пластмасс, например тefлона, представляющего собой полимерный фторуглерод, термостойкий и химически инертный.

Хлор является сырьём для получения соляной кислоты, винилхлорида, поливинилхлорида, для производства отравляющих, взрывчатых веществ и ядохимикатов. Хлор и его соединения (например, хлорная известь –  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{ClO})_2$ , гипохлорит –  $\text{NaClO}$  и др.) широко используются для дезинфекции и как отбеливающие средства. Недавние исследования показали, что обезвреживание сточных и питьевых вод хлором небезопасно для здоровья, т. к. при такой обработке в воде образуется небольшое количество хлоруглеродных канцерогенных соединений, которые также являются токсичными для рыб и других форм жизни.

Бром используется для получения иода, красителей, лекарственных препаратов, органических бромпроизводных, например дигубромэтана – присадки к бензину. Бромсодержащими соединениями пропитывают ткани для придания им негорючести. Бромид серебра широко применяется в фотографии.

Иод имеет более ограниченное применение по сравнению с другими галогенами. Он служит антисептиком в медицине. Недостаток иода в организме ведёт к различным заболеваниям. Иод также используют как катализатор в органическом синтезе. Иодид калия добавляют в поваренную соль и другие продукты питания, что способствует выработке гормона тироксина щитовидной железой.

**Способы получения галогенов.** Широкая потребность в галогенах обуславливает разнообразие способов их получения (табл. 26).

**Таблица 26. Способы получения галогенов**

Процесс	Уравнения реакций	Примечание
Электролиз расплава галогенида	$2\text{KHF}_2 \xrightarrow{\text{эл. ток}} \text{H}_2\uparrow + \text{F}_2\uparrow + 2\text{KF}$ $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{эл. ток}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2\uparrow$	Единственный способ получения $\text{F}_2$ – электролиз расплава фторидов
Электролиз раствора галогенида	$2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{эл. ток}}$ $\longrightarrow \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\uparrow + 2\text{NaOH}$	Катодное и анодное пространства разделены диафрагмой, чтобы избежать взаимодействия $\text{Cl}_2$ и $\text{NaOH}$
Окисление галогеноводородов (окислители $\text{MnO}_2$ , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{KMnO}_4$ , $\text{KClO}_3$ )	1) $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 2) $14\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{KBr} + 2\text{CrBr}_3 + 3\text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ 3) $4\text{HI} + \text{MnO}_2 = \text{MnI}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1 – лабораторный способ получения хлора
Окисление хлором иодидов и бромидов	$2\text{KBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{Br}_2$ $\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$	Промышленный способ; при избытке $\text{Cl}_2$ образуются другие продукты реакции

**Проблема.** Способы получения фтора, хлора и брома различаются. Как это объяснить? Дайте аргументированный ответ.

### Галогеноводороды

Каковы физические свойства галогеноводородов?

В водородных соединениях атомы галогенов проявляют степень окисления -1. Галогеноводороды получают непосредственным синтезом из галогена и водорода. При этом образуются устойчивые двухатомные молекулы с ковалентной полярной связью.

Все галогеноводороды хорошо растворимы в воде. Это свойство находит важное практическое применение, потому что водные растворы газообразных веществ – галогеноводородов (кроме  $\text{HF}$ ) – сильные кислоты. Соли галогеноводородных кислот называют **галогенидами** (табл. 27).

**Таблица 27. Галогеноводороды и их производные**

Галогеноводород	Кислота	Галогенид
Фтороводород HF	Фтороводородная (плавиковая)	Фторид
Хлороводород HCl	Хлороводородная (соляная)	Хлорид
Бромоводород HBr	Бромоводородная	Бромид
Иодоводород HI	Иодоводородная	Иодид

В ряду  $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$  кислотные свойства усиливаются. Химические свойства галогеноводородов отражены в таблице 28.

**?** Как доказать данную закономерность в изменении кислотных свойств галогеноводородов?

**Таблица 28. Химические свойства галогеноводородов**

Реагенты	Уравнения реакций	Примечания
1	2	3
Взаимодействия без изменения степени окисления		
Основания	$\text{HBr} + \text{NaOH} = \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$	—
Основные оксиды	$2\text{HCl} + \text{MgO} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	
Соли	$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$ $2\text{HBr} + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KBr} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	С $\text{Ag}^+$ – качественная реакция на ионы $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$
Восстановительные свойства		
Окислители	$4\text{HCl}(\text{конц.}) + \text{MnO}_2 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{HI} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{I}_2 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ $2\text{HI} + \text{O}_2 = \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	Восстановительные свойства в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ усиливаются

1	2	3
Окислительные свойства		
Металлы	$2\text{HCl} + \text{Fe} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ $2\text{HBr} + \text{Zn} = \text{ZnBr}_2 + \text{H}_2 \uparrow$	Металлы левее водорода в ряду напряжений металлов
Специфические свойства HF		
Оксид кремния (IV)	$\text{SiO}_2 + 4\text{HF(г.)} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 6\text{HF(р-р)} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	
Стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 + \text{HF(р-р)} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{CaSiF}_6 + \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$	HF нельзя хранить в стеклянной посуде

Галогенид-анионы кислот и солей можно идентифицировать (распознавать) с помощью качественных реакций (табл. 29).

**Таблица 29. Качественные реакции на галогенид-ионы (кроме  $\text{F}^-$ )**

Галогенид-анион	$\text{Ag}^+$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cl}_2 + \text{органический растворитель}$	Растворимость продукта реакции
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl} \downarrow$ (белый)	$\text{PbCl}_2 \downarrow$ (белый)	—	$\text{AgCl}$ нерастворим в кислотах, растворим в $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Br}^-$	$\text{AgBr} \downarrow$ (желтоватый)	$\text{PbBr}_2 \downarrow$ (белый)	$\text{Br}_2$ (органический растворитель — оранжевый)	$\text{AgBr}$ нерастворим в кислотах, растворим в избытке $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{I}^-$	$\text{AgI} \downarrow$ (жёлтый)	$\text{PbI}_2 \downarrow$ (ярко-жёлтый)	$\text{I}_2$ (органический растворитель — фиолетовый; с крахмалом — синее окрашивание)	$\text{AgI}$ нерастворим в кислотах и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

**Примечание.** При идентификации  $\text{F}^-$  учитывайте, что в воде нерастворим фторид кальция ( $\text{CaF}_2$ ).

Проделаем лабораторные опыты по распознаванию галогенид-ионов.



### Лабораторные опыты

**Опыт 1.** К раствору хлорида калия прилейте раствор нитрата серебра. Что наблюдаете?

**Опыт 2.** К растворам бромида и иодида калия прилейте хлорную воду. Что наблюдаете? Как обнаруживаются свободный бром и иод?

**Опыт 3.** К раствору иодида калия добавьте бромную воду. Что наблюдаете? Как обнаруживается свободный иод?

Составьте уравнения реакций к опытам 1, 2, 3.

**Получение галогеноводородов.** С большей частью способов получения галогеноводородов вы познакомились при изучении свойств различных веществ, в том числе и галогенов. Эти сведения обобщены в таблице 30.

**Таблица 30. Способы получения галогеноводородов**

Способ получения	Уравнения реакций	Примечания
Прямой синтез	$H_2 + F_2 = 2HF$ $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$	В промышленности – только синтез HCl; синтез HF – со взрывом
Вытеснение из солей	$CaF_2 + H_2SO_4$ (конц.) = $CaSO_4 + 2HF \uparrow$ $NaCl$ (тв.) + $H_2SO_4$ (конц.) = = $NaHSO_4 + HCl \uparrow$ $KBr$ (тв.) + $H_3PO_4$ (конц.) = = $KH_2PO_4 + HBr \uparrow$	Лабораторный способ. Газообразные продукты получают при отсутствии воды. Для HBr и HI не используют $H_2SO_4$ (конц.), т. к. в этом случае $Br^-$ и $I^-$

### Кислородсодержащие соединения галогенов

Атомы всех галогенов, кроме фтора, могут проявлять валентности больше единицы. Это обусловлено переходом электронов с *p*-орбиталей на вакантные (не занятые электронами) *d*-орбитали. При этом их валентные возможности разнообразны. Хлор и бром могут проявлять степени окисления +1, +3, +4, +5, +6, +7, а иод – +1, +3, +5, +7, образуя оксокислоты (см. табл. 24, с. 14).

Наибольшее число кислородсодержащих кислот (оксокислот) имеет хлор. Чем выше степень окисления хлора в этих соединениях, тем выше их термическая устойчивость и сила (табл. 31).

**Таблица 31. Кислородсодержащие кислоты хлора**

Степень окисления хлора	Формула		Название		Сила кислоты
	молекулярная	графическая	кислоты	аниона	
+1	HClO	Cl—OH	Хлорноватистая	Гипохлорит	Слабая
+3	HClO <sub>2</sub>	O=Cl—OH	Хлористая	Хлорит	Слабая
+5	HClO <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> =Cl—OH O <sub>2</sub>	Хлорноватая	Хлорат	Сильная
+7	HClO <sub>4</sub>	O    O=Cl—OH    O	Хлорная	Перхлорат	Очень сильная

■ Хлорная кислота HClO<sub>4</sub> — одна из самых сильных среди известных кислот. Из оксокислот хлора лишь HClO<sub>4</sub> удаётся выделить в свободном виде, хотя она неустойчива при нагревании и взрывоопасна. Остальные кислоты существуют только в растворе.

Окислительная способность оксокислот хлора уменьшается с возрастанием степени окисления атома хлора: HOCl > HClO<sub>2</sub> > HClO<sub>3</sub> > HClO<sub>4</sub>. Особенно сильные окислители — HOCl и HClO<sub>2</sub>. На солнечном свету HOCl разлагается с выделением кислорода.

Соли оксокислот хлора более устойчивые, чем сами кислоты, за исключением твёрдых хлоратов. Они также хорошие окислители.

Наиболее важное промышленное значение имеют натриевые и калиевые соли HOCl, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>. Бертолетова соль KClO<sub>3</sub> применяется для получения кислорода в лаборатории и входит в состав, покрывающий головки спичек.

**Основные понятия.** Галогены • Галогеноводороды • Галогениды  
 • Кислородсодержащие соединения хлора

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте общую характеристику элементов-галогенов.
- ▲ 2. Каковы общие химические свойства галогенов — простых веществ?
- 3. Дайте общую характеристику галогеноводородов и раскройте особенности и закономерности проявления их свойств.
- 4. Охарактеризуйте соединения галогенов с положительной степенью окисления. К какому классу соединений следует отнести OF<sub>2</sub>?

5. Закончите уравнения реакций, расставьте коэффициенты методом электронного баланса:
- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
  - $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow$
  - $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
6. Какую массу перманганата калия и какой объём раствора соляной кислоты с массовой долей 28% ( $\rho = 1,14 \text{ г/мл}$ ) необходимо взять для получения такого количества хлора, которое может вытеснить из раствора бромида калия бром массой 8 г?
7. В соответствии со схемой напишите уравнения реакций, укажите типы этих реакций и названия веществ:
- $$\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$$
- \* 8. Выделите закономерности изменения строения и свойств водородных и кислородных соединений галогенов. Результаты представьте в виде таблиц.

## Биологическая роль галогенов

(Дополнительный материал к § 39)

Галогены в виде различных соединений входят в состав биологических тканей и клеток. В этих соединениях галогены находятся в степени окисления –1.

В живых организмах ионы хлора находятся преимущественно во внеклеточной среде. Суточная потребность организма человека в хлоре составляет 4–6 г. Ионы хлора способствуют отложению гликогена в печени, принимают участие в образовании буферной системы крови, в регуляции осмотического давления и водно-солевого обмена. Атомы хлора входят в состав многих ферментных систем (активирует амилазу слюны) и соляной кислоты, которая играет важную роль в пищеварении.

В желудочном соке человека содержится около 0,5 % соляной кислоты. При различных заболеваниях желудка содержание HCl в желудочном соке меняется, поэтому определение концентрации HCl в желудочном соке имеет важное диагностическое значение.

Соединения фтора содержатся в костной ткани, ногтях и эмали зубов. Суточная потребность организма во фторе — 1–2 мг. Основная биологическая роль фтора связана с его участием в процессах образования костной ткани. Фториды используют для профилактики кариеса зубов. Однако ион фтора ( $\text{F}^-$ ) является ингибитором ряда ферментов, угнетает тканевое дыхание, процессы обмена углеводов и жиров, а также тормозит деятельность щитовидной железы. Избыток фтора в организме может вызвать заболевание — флюороз.

Бром находится во всех органах и тканях. Больше всего брома в мозговом слое почек, щитовидной железе, гипофизе, крови и моче. Суточная потребность организма в броме — около 1 мг.

Ионы брома усиливают процессы торможения, не подавляя процессов возбуждения, т. е. способствуют восстановлению правильного соотношения этих процессов в головном мозге. На этом основано использование бромидов в качестве лекарственных средств.

**Иод** — жизненно необходимый микроэлемент, постоянно содержится в организме человека в количестве 20–25 мг. Из них около 15 мг приходится на щитовидную железу. В организм иод поступает в основном с пищей.

Иод участвует в водно-солевом обмене, влияет на концентрацию в организме ионов натрия и калия, положительно влияет на защитную функцию организма.

При недостаточном поступлении иода в организм снижается функция щитовидной железы и развивается **гипотиреоз**. Недостаток иода во внутриутробный период онтогенеза и первые месяцы после рождения может привести к **кretинизму** (тяжёлые нарушения психики и физического развития) — самой тяжёлой форме гипотиреоза. Это заболевание характеризуется задержкой роста, физического развития и глубокой умственной отсталостью. При недостатке иода на более поздних стадиях индивидуального развития нарушается деятельность щитовидной железы и развивается заболевание — **эндемический зоб**.

Заболевания, связанные с дефицитом иода, Всемирная организация здравоохранения сегодня определяет как серьёзную проблему.

## § 37. Общая характеристика элементов VIA-группы

?

Повторите материал об элементах VIA-группы и их соединениях по учебнику химии для 9 класса.

Какие элементы относят к группе халькогенов?

Каковы закономерности изменения свойств халькогенов и их важнейших соединений при увеличении порядкового номера элементов?

В чём сходство и различие электронных структур атомов кислорода и серы?

Дайте общую характеристику элементов подгруппы кислорода.

VIA-группу образуют элементы кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te) и полоний (Po). Общее название этих элементов — **халькогены**. Все халькогены относятся к семейству *p*-элементов. Все они, кроме полония, неметаллы. Обратимся к таблице 32, где приведены физико-химические характеристики халькогенов.

Сходство химических свойств халькогенов объясняется одинаковым строением внешнего энергетического уровня в атомах —  $ns^2np^4$ . Наличие двух неспаренных электронов обуславливает типичную для всех халькогенов валентность, равную II. В подгруппе от серы к полонию происходит увеличение радиуса атома и снижение электроотрицательности, в соответствии с чем неметаллические свойства ослабеваают.

**Проблема.** Почему кислород по своим свойствам близок к фтору и отличается от других халькогенов?

**Таблица 32. Физико-химические характеристики элементов VIA-группы**

Характеристика	O	S	Se	Te	Po
Строение внешнего энергетического уровня	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
Энергия ионизации, кДж/моль	1313,9	999,6	940,9	869,2	812
Относительная электроотрицательность по Полингу	3,44	2,58	2,55	2,1	2,0
Радиус атома, нм	0,074	0,103	0,116	0,143	0,167
Радиус иона $\Theta^{2-}$ , нм	0,126	0,170	0,184	0,207	—
Степени окисления	-1, -2, +1, +2	-2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6	
Содержание в организме человека, % от массы	62	0,16	$10^{-6}$	—	—
Содержание в земной коре, % от массы	49,2	0,047	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$

С увеличением заряда ядра атома резко снижается распространённость элементов в природе. Кислород является самым распространённым элементом в земной коре, хотя как индивидуальное вещество он был открыт лишь во второй половине XVIII в. Сера встречается в природе как в самородном состоянии, так и в виде сульфидов. Она была известна за пять тысячелетий до н. э. Селен и теллур – рассеянные элементы, а полоний – редкий, радиоактивный. Селен и теллур чаще всего сопутствуют самородной сере и присутствуют в сульфидных рудах в виде *селенидов* и *теллуридов*.

**Задание.** Вспомните, какие простые вещества образуют элементы VIA-группы.

Для элементов VIA-группы характерно явление *аллотропии*. Элемент кислород существует в виде простых веществ – кислорода  $O_2$  и озона  $O_3$ . Сера может быть ромбической, моноклинной и пластической.

Характеристики простых веществ, образованных элементами VIA-группы, приведены в таблице 33.

■ Наиболее устойчивой аллотропной модификацией селена является серый селен. Его кристаллы образованы зигзагообразными цепями – Se. При быстром охлаждении жидкого селена образуется красно-коричневая стекловидная модификация. Серый селен – полупроводник, его электрическая проводимость резко повышается

**Таблица 33. Сравнительная характеристика простых веществ, образованных элементами VIA-группы**

Характеристика	O	S	Se	Te
Аллотропные модификации	Кислород, озон	Ромбическая сера ( $\alpha\text{-S}_8$ ). Моноклинная сера ( $\beta\text{-S}_8$ )	Гексагональный селен ( $\beta\text{-Se}$ ). Серый селен	Гексагональный теллур ( $\gamma\text{-Te}$ )
Состав молекул	$\text{O}_2$ , $\text{O}_3$	$\text{S}_8$	$\text{Se}_{\infty}$	$\text{Te}_{\infty}$
Агрегатное состояние (обычные условия)	Газы	Кристаллическое вещество, хрупкое	Кристаллическое вещество с металлическим блеском (серый селен)	Металлоподобное кристаллическое вещество
Цвет	$\text{O}_2$ – бесцветный, $\text{O}_3$ – светло-голубой	Жёлтый	Серый	Серебристо-белый
Запах	$\text{O}_2$ – нет, $\text{O}_3$ – резкий	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Кристаллическая решётка	Молекулярная (в твёрдом состоянии)	Молекулярная (ромбическая сера)	Цепная молекулярная гексагональная	Цепная молекулярная гексагональная
Электрическая проводимость	Диэлектрик	Диэлектрик	На свету увеличивается; полупроводник	На свету увеличивается; полупроводник
$\rho$ , $\text{g/cm}^3$	1,1 ( $\text{O}_2$ ж.)	2,07 (ромб. S)	4,8 (серый Se)	6,34
$t_{\text{пл}}$ , $^{\circ}\text{C}$	-218,2 ( $\text{O}_2$ )	113 (ромб. S)	217 (серый Se)	449,7
$t_{\text{кип}}$ , $^{\circ}\text{C}$	-182,8 ( $\text{O}_2$ )	444,8	685,1	990,0

(примерно в 1000 раз) при освещении. Это свойство используется в полупроводниковой технике, например для изготовления фотоэкспонометров, фотоэлементов в оптических и сигнальных приборах.

Сера, селен и теллур образуют оксиды и гидроксиды. Изучите таблицу 34, в которой даны оксиды и соответствующие им кислоты элементов-халькогенов.

**Таблица 34. Оксиды и гидроксиды элементов VIA-группы**

Характе- ристика	S		Se		Te	
Степень окисления халькогена	+4	+6	+4	+6	+4	+6
Оксид	SO <sub>2</sub> (г.), кислот- ный	SO <sub>3</sub> (ж.), кислот- ный	SeO <sub>2</sub> (тв.), кислот- ный	SeO <sub>3</sub> (тв.), кислот- ный	TeO <sub>2</sub> (тв.), кислот- ный	TeO <sub>3</sub> (тв.), кислот- ный
Гидроксид	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , сер- нистая кислота (слабая)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , серная кислота (сильная)	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> , селе- нистая кислота (слабая)	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , селе- новая кислота (сильная)	H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub> , теллу- ристая кислота (слабая)	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> , теллу- ровая кислота (слабая)

**С ростом степени окисления халькогена возрастают и кислотные, и окислительные свойства оксидов и соответствующих им кислот.**

**Проблема.** Почему высшие гидроксиды халькогенов (кроме теллура) имеют состав H<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub>, но высший гидроксид теллура имеет состав H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>?

В соединениях с водородом халькогены проявляют валентность, равную II, их степень окисления (кроме Te) -2:



По физическим и химическим свойствам вода сильно отличается от остальных халькогеноводородов, которые при обычных условиях являются ядовитыми газами с неприятным запахом. При растворении в воде эти газы образуют слабые кислоты, сила которых увеличивается от H<sub>2</sub>S к H<sub>2</sub>Te, а прочность этих молекул в том направлении уменьшается. Анионы S<sup>2-</sup>, Se<sup>2-</sup>, Te<sup>2-</sup> обладают восстановительными свойствами.

**Проведем сравнение халькогенов с галогенами:**

1. Халькогены (кроме кислорода) обладают менее выраженными неметаллическими свойствами по сравнению с галогенами.
2. Оксиды и оксокислоты халькогенов более устойчивы.
3. Молекулы халькогеноводородов, за исключением воды, менее полярны и прочны, чем молекулы галогеноводородов.

**Основные понятия.** Халькогены • Халькогеноводороды • Оксиды и гидроксиды халькогенов

### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Объясните с позиции теории строения атомов, почему степени окисления и валентные возможности кислорода и других халькогенов различаются.
- 2. Вы знаете, что Д.И. Менделеев, работая над периодической таблицей, расположил элементы по возрастанию атомных масс. Однако атомная масса иода меньше атомной массы теллура, и теллур должен был бы попасть в VIIA-группу, а иод — в VIA-группу. Как с современной точки зрения объяснить, почему эти элементы были определены в соответствующие группы правильно?
- 3. Сравните свойства элементов селена и брома, найдите сходство и различия, объясните их.
- 4. Определите степени окисления элементов в молекулах следующих веществ:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В каких из этих соединений халькогены имеют низшую, высшую, промежуточную степени окисления?
- 5. В стабильном или возбужденном состоянии находятся атомы халькогенов в молекулах следующих веществ:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{TeO}_2$ ? Напишите электронные формулы этих веществ.
- \* 6. Подготовьте реферат о биологической роли кислорода, серы или селена.

## **§ 38. Кислород и озон. Соединения кислорода**



Повторите материал о кислороде по учебнику химии для 8 класса.

Вспомните, каковы особенности кислорода как химического элемента и простого вещества.

Перечислите способы получения кислорода.

Назовите области применения кислорода.

Какова роль кислорода в процессах горения и медленного окисления?

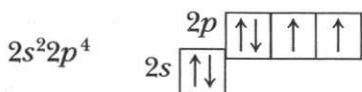
### **Кислород**

Вы уже знаете, что кислород — самый распространённый элемент на Земле. Атомы кислорода составляют приблизительно половину всей массы земной коры. В виде простого вещества кислород входит в состав атмосферного воздуха, где его объёмное содержание составляет примерно 21 %. В связанном виде кислород находится в составе воды, минералов, многих органических веществ.

При участии молекулярного кислорода осуществляется важнейший жизненный процесс — дыхание. Кислород — это необходимый органогенный элемент, он составляет 50–85 % массы тканей растений и животных. Большинство компонентов организма — это кислородсодержащие вещества. В связанном

виде кислород входит в состав различных биологически важных неорганических молекул и ионов, например  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Приведём электронную формулу и схему внешнего энергетического уровня атома кислорода:



Валентные возможности кислорода – II и III (с учётом возможности образования связи по донорно-акцепторному механизму, как в ионе гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Возможные степени окисления кислорода: +2 ( $\text{OF}_2$ ), +1 ( $\text{O}_2\text{F}_2$ ), 0 (в простых веществах  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ), -1 (в пероксидах  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), -2 (во всех остальных соединениях кислорода, кроме супероксидов).

**Задание.** Изобразите графические формулы пероксида водорода, фторида кислорода (II) и дифторида дикислорода  $\text{O}_2\text{F}_2$ . Покажите, почему степени окисления кислорода в этих веществах не равны -2.

Кислороду как элементу присуща аллотропия: он образует два простых вещества:  $\text{O}_2$  (кислород) и  $\text{O}_3$  (озон). В природе озон существует в верхних слоях атмосферы, образуя так называемый озоновый слой, который защищает Землю от губительного высокоэнергетического ультрафиолетового излучения Солнца. Две аллотропные модификации кислорода различаются по свойствам (табл. 35).

**Таблица 35. Сравнительная характеристика аллотропных модификаций кислорода**

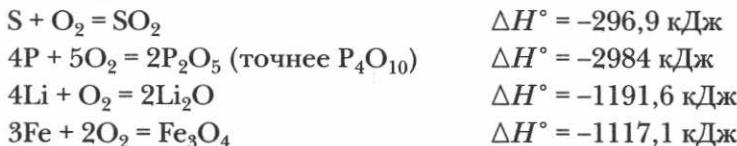
Вещество	Состав молекулы	Агрегатное состояние в обычных условиях	Цвет	Запах	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$
Кислород	$\text{O}_2$	Газ	Без цвета	Без запаха	-183	-192
Озон	$\text{O}_3$	Газ	Голубой	Резкий	-112	-219

**Физические свойства кислорода.** В обычных условиях кислород немного тяжелее воздуха, незначительно растворяется в воде: 100 объёмов воды при  $0^\circ\text{C}$  растворяют 4,9 объёма кислорода, однако это выше, чем у азота и водорода. Кислород хорошо растворяется во фторуглеродных соединениях, например в перфтордекалине  $\text{C}_{10}\text{F}_{18}$  (благодаря этому эмульсии фторуглеродных соединений используют в качестве искусственной крови). Жидкий кислород – подвижная, слегка голубоватая жидкость.

**Задание.** Рассчитайте массу 1 л кислорода при нормальных условиях.

**Химические свойства кислорода.** Кислород является одним из самых химически активных веществ. Он сильный окислитель. Все его реакции — окисительно-восстановительные. Характерной особенностью многих реакций соединения с кислородом является *выделение теплоты и света*. Такие реакции называют **горением**.

При взаимодействии кислорода с простыми веществами в большинстве случаев образуются оксиды:



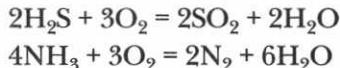
При сгорании щелочных металлов (кроме лития) обычно образуются пероксиды и супероксиды (соединения, содержащие анионы  $O_2^-$ ):



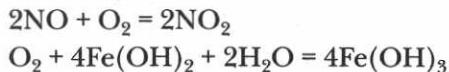
Почти все реакции с участием кислорода, за редким исключением, экзотермичны. Примером эндотермической реакции является взаимодействие кислорода с азотом. Эта реакция происходит в электрической дуге при температуре выше 3000 °С:



В кислороде сгорают *многие горючие неорганические вещества*, например сероводород, аммиак:



Кислород окисляет и *многие сложные неорганические вещества*. Например, оксид азота(II) и гидроксид железа(II) окисляются кислородом даже в обычных условиях:

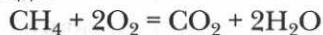


В первом случае явным признаком реакции является изменение цвета: бесцветный оксид азота(II) превращается в диоксид азота бурого цвета. Во втором случае гидроксид железа(II) белого цвета (чаще при получении гидроксида железа(II) образуется смесь грязно-зелёного цвета) превращается в гидроксид железа(III) бурого цвета.

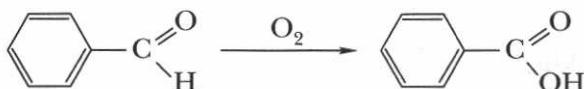
**Проблема.** Почему растворы сульфитов и нитритов не могут долго храниться на открытом воздухе? Напишите соответствующие уравнения реакций на примере нитрита и сульфита натрия.

В кислороде сгорают *практически все органические вещества*. В большинстве случаев для начала реакции требуется искра или нагревание, но затем процесс происходит самопроизвольно с выделением тепла. Продуктами полного

окисления органических веществ являются, главным образом, углекислый газ и вода:



В мягких условиях кислород окисляет органические вещества с образованием продуктов неполного окисления. Например, капельки бензальдегида на воздухе превращаются в кристаллы бензойной кислоты:



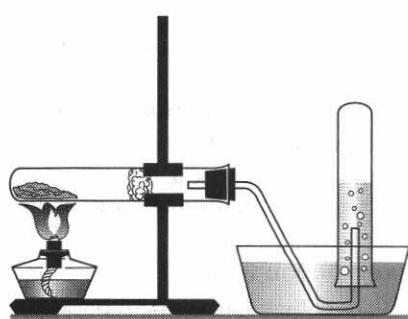
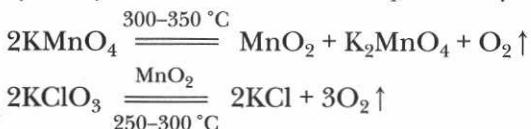
Кислород не реагирует непосредственно с галогенами, серебром, золотом и платиновыми металлами и не образует соединений с благородными газами (кроме Xe).

**Получение кислорода.** Для промышленного получения кислорода воздух сжижают при низких температурах и применяют фракционную перегонку. Вначале из жидкого воздуха отгоняется газообразный азот, т. к. его температура кипения ( $-195,8^{\circ}\text{C}$ ) ниже, чем у кислорода ( $-183^{\circ}\text{C}$ ).

**?** Какие способы получения кислорода в лаборатории вы знаете?

Химические методы получения кислорода утратили своё промышленное значение, но применяются в лабораторных условиях.

■ **1. Термическое разложение некоторых солей.** Для получения кислорода используют перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ) или хлорат калия (бертолетову соль)  $\text{KClO}_3$ :



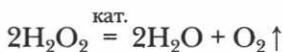
**Рис. 43.** Установка для получения и сбора кислорода в лабораторных условиях

Обычно к бертолетовой соли добавляют оксид марганца (IV), который выступает в роли катализатора. Простейший прибор для получения кислорода (разложением перманганата калия) и его сбора (методом вытеснения воды) в лабораторных условиях изображён на рисунке 43.

Кислород можно получить также при разложении нитратов щелочных металлов:



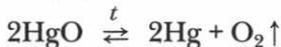
**2. Разложение пероксидов.** При добавлении к пероксиду водорода катализатора — оксида марганца (IV) — пероксид водорода активно разлагается на воду и кислород:



В качестве источника кислорода можно использовать пероксид бария, который разлагается при нагревании:



**3. Разложение оксидов.** Кислород выделяется при термическом разложении оксидов некоторых металлов, например  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



**4. Электролиз воды.** Ещё одним способом получения кислорода является электролиз воды:



Так как чистая дистиллированная вода не проводит электрический ток, то в этом случае к ней добавляют кислородсодержащие кислоты, щелочи или соли щелочных металлов и кислородсодержащих кислот ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ).

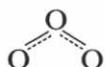
**Применение кислорода.** Кислород применяют для интенсификации химических реакций на многих производствах (например, при получении серной и азотной кислот, в доменном процессе). Кислород используют в медицине (кислородные коктейли, подушки, барокамеры). Жидкий кислород применяется как одна из составляющих при заправке ракет. Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой или другими горючими веществами называются **оксиликвитами**. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются как взрывчатые вещества.

## Озон

**Задание.** Вспомните, что вам известно об озоне.

При пропускании электрических искр через кислород или воздух появляется характерный запах, причиной которого является образование нового вещества – озона. Озон можно получить из чистого сухого кислорода. Отсюда следует, что он состоит только из кислорода и представляет собой его неустойчивое аллотропное видоизменение.

В отличие от кислорода молекула озона имеет угловое строение аналогично молекуле  $\text{SO}_2$ :



Валентный угол в молекуле озона составляет  $117^\circ$ . Пунктирные линии указывают на делокализацию  $\pi$ -электронной пары, т. е. на принадлежность её всем трём атомам кислорода. Следовательно,  $\pi$ -связь в молекуле озона –

*трёхцентровая*, а сама молекула  $O_3$  имеет строение незавершённого треугольника.

В обычных условиях озон — газ голубого цвета с резким запахом (название происходит от греч. *οζόν* — «пахнущий»). Жидкий озон — вещество тёмно-синего, почти чёрного цвета. Сквозь слой жидкого озона толщиной всего 1 мм уже не видна светящаяся нить лампы накаливания. Растворимость озона в воде значительно больше, чем кислорода: 100 объёмов воды при 0 °C растворяют 49 объёмов озона. **Озон ядовит.** Предельно допустимым является его содержание в воздухе, равное 10<sup>-5</sup> %. При этой концентрации хорошо опущается его запах. В приземном слое атмосферы содержание озона обычно находится в пределах от 10<sup>-7</sup> до 10<sup>-6</sup> %; он образуется в атмосфере при электрических разрядах. **Озон взрывоопасен** во всех агрегатных состояниях, но особенно — в конденсированном виде (способен взрываться при воздействии внешнего импульса, например от удара).

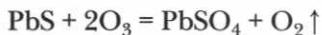
**Химические свойства озона.** Озон — один из сильнейших окислителей, значительно более сильный, чем кислород. Он непосредственно взаимодействует с галогенами, окисляя их до высших оксидов (например,  $Cl_2$  до  $Cl_2O_7$ ). Эта особенность озона объясняет его высокую токсичность и позволяет использовать для обеззараживания воды и дезинфекции воздуха.

Озон непосредственно окисляет *все металлы*, кроме золота и платиновых металлов, а также большинство *неметаллов*.

**Задание.** Приведите примеры химических реакций озона с перечисленными выше веществами.

**Проблема.** Почему реакционная способность озона намного выше, чем у молекулярного кислорода, но ниже, чем у атомарного кислорода?

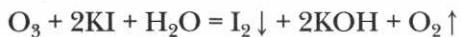
Озон как окислитель реагирует со сложными веществами: переводит низшие оксиды в высшие (например, окисляет  $SO_2$  до  $SO_3$ ), а сульфиды металлов — в их сульфаты:



В большинстве этих реакций молекула  $O_3$  теряет один атом кислорода, превращаясь в молекулу  $O_2$ .

Озон, в отличие от кислорода, на холodu окисляет *многие органические вещества*. Например, резиновые шланги разрушаются от воздействия озона. Эфир, спирт, смоченная скипидаром вата при действии озонированного воздуха воспламеняются.

Для качественного определения озона в воздухе используют иодид калия. Если поместить в воздух, содержащий озон, бумажку, смоченную растворами КI и крахмала, то она тотчас же синеет:



Озон получают из кислорода путём превращения кислорода в его аллотропную модификацию. Для получения озона производят тихие электрические разряды в среде кислорода. Приборы для получения озона называются **озонаторами**. В природе озон образуется и при окислении некоторых органи-

ческих веществ, например смолы хвойных деревьев, а также при грозовых разрядах.

■ Основную часть озонатора (рис. 44) составляют две вставленные одна в другую стеклянные трубки, между которыми пропускают хорошо высушенный кислород (или воздух). Через внутреннюю трубку проходит металлический стержень, а наружная обмотана металлической спиралью. Стержень и спираль присоединяют к полюсам источника высокого напряжения (6–15 кВт). Разряд происходит в пространстве между стенками внутренней и внешней трубок. Выходящий из озонаторов кислород содержит не больше 10% озона. Присутствие влаги сильно снижает выход озона.

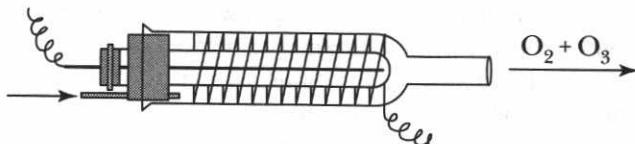


Рис. 44. Озонатор

Превращение кислорода в озон — эндотермический процесс.



Кроме того, энтропия системы уменьшается, т. к. в ходе этой реакции из трёх молекул образуются две. Следовательно, стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемой реакции больше нуля и составляет по расчётам 163 кДж/моль. Таким образом, реакция превращения кислорода в озон самопроизвольно осуществляется не может: для этого необходимы затраты энергии. Обратная же реакция — распад озона — происходит самопроизвольно, т. к. в ходе этого процесса энергия Гиббса системы уменьшается.

**Озон — неустойчивое вещество.** Под действием видимого света с длиной волны 580–650 нм происходит распад озона, а под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны около 185 нм осуществляется обратный процесс — синтез озона из кислорода. Именно такой процесс и происходит в верхних слоях атмосферы, за счёт чего в ней на высоте 25–30 км существует озоновый слой, задерживающий коротковолновую ультрафиолетовую радиацию.

В небольших концентрациях озон всегда присутствует в помещениях, где имеются источники ультрафиолетового излучения (например ртутно-кварцевые лампы) или происходят разряды статического электричества.

В воздухе, содержащем примесь озона, гибнут патогенные микроорганизмы, поэтому озонированный при помощи тихих электрических разрядов воздух используется для дезинфекции помещений и обеззараживания питьевой воды.

**Основные понятия.** Кислород • Оксиды • Пероксиды • Озон

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие из веществ:  $\text{HgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  – можно использовать для получения кислорода? Составьте соответствующие уравнения реакций.
- 2. Напишите уравнения и определите типы реакций, назовите вещества, участвующие в химических превращениях и указанные в схеме:
- $$\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$$
- 3. Какой объём смеси озона с кислородом, плотность которой по водороду равна 20, потребуется для сжигания 5 л водорода? Объёмы всех газов измеряются при одинаковых условиях.
- 4. Три сосуда заполнены кислородом, водородом и азотом. Предложите способ распознавания этих газов.
- 5. Определите массу иода, который образуется при пропускании озона массой 240 г через водный раствор иодида калия. Какой объём кислорода (н. у.) при этом выделится?

## § 39. Сера. Сероводород и сульфиды

? Повторите материал § 25 учебника химии для 9 класса.

Что вам известно об аллотропных модификациях серы?

Дайте характеристику положения серы в периодической системе.

Вспомните, каковы химические свойства серы.

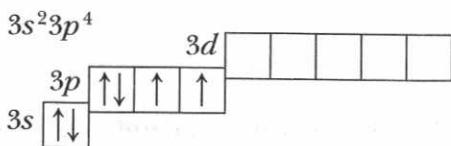
Какое соединение серы входит в состав железных и медных руд?

### Сера

Сера – один из самых распространённых элементов на Земле. Общее содержание серы в земной коре составляет приблизительно 0,1 %. Сера встречается как в самородном виде, так и в виде соединений с различными металлами, многие из которых являются ценными рудами. Например, пирит ( $\text{FeS}_2$ ), галенит ( $\text{PbS}$ ), сфалерит ( $\text{ZnS}$ ), халькозин ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), халькопирит ( $\text{CuFeS}_2$ ). Из других соединений серы в природе широко распространены сульфаты, в основном сульфаты кальция и магния. И наконец, соединения серы играют важную роль в растительных и животных организмах.

? Вспомните, какие соединения серы встречаются в составе живых организмов.

Сера – элемент 3 периода, VIA-группы. Электронную конфигурацию внешнего электронного уровня в атоме серы в невозбуждённом состоянии отображают формула и схема:



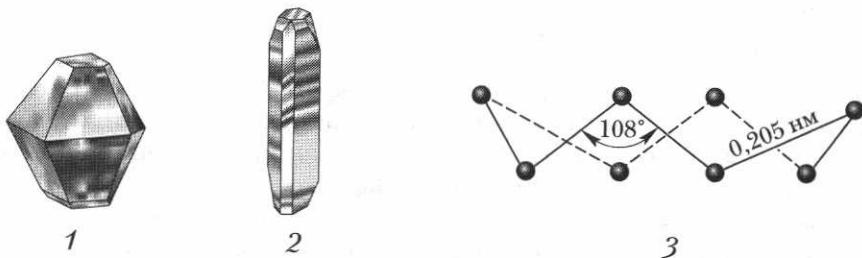
**?** Определите валентности и степени окисления серы в следующих соединениях:  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SCl}_2$ .

Высшим оксидом является оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$  (серный ангидрид) – кислотный оксид. Высший гидроксид серы – серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сильный электролит, нелетучая, стабильная двухоснобная кислота. Водородное соединение серы – сероводород  $\text{H}_2\text{S}$ , в обычных условиях – газ, его водный раствор – сероводородная кислота, двухоснобная, слабый электролит.

■ Сера в свободном состоянии известна человечеству с глубокой древности. Ещё в Древнем Египте из неё готовили краски, применяли для лечения кожных заболеваний, для дезинфекции.

Сера образует несколько **аллотропных модификаций**, которые могут переходить при определённых условиях одна в другую: ромбическую серу ( $\alpha$ ), моноклинную серу ( $\beta$ ) и пластическую серу.

Кристаллическая решётка серы – молекулярная. В узлах кристаллической решётки ромбической и моноклинной серы находятся молекулы  $\text{S}_8$ . Пластическая сера – молекулярное полимерное вещество. Макромолекулы образованы линейными цепями  $\text{S}_n$ . Наиболее прочны молекулы серы  $\text{S}_8$ , имеющие форму короны (рис. 45).



**Рис. 45.** Формы кристалла ромбической серы (1); моноклинной серы (2) и расположение атомов серы в молекуле  $\text{S}_8$  (3)

**?** Почему при плавлении серы сначала образуется подвижная жидкость, которая затем густеет, становится вязкой, а при нагревании выше  $190^\circ\text{C}$  вязкость жидкости снова уменьшается?

**Физические свойства серы.** В обычных условиях сера – твёрдое кристаллическое вещество жёлтого цвета, хрупкое, лёгкое ( $\rho \approx 2 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и легкоплавкое

( $t_{\text{пл}} \approx 113^{\circ}\text{C}$  для ромбической серы). Сера нерастворима в воде, слабо растворима в бензоле, спирте, эфире и других органических растворителях, легко растворяется в сероуглероде ( $\text{CS}_2$ ).

**Химические свойства серы.** Для серы характерна окислительно-восстановительная двойственность.

**S – окислитель.** Сера – типичный неметалл. Она реагирует со многими металлами при нагревании с образованием сульфидов, при этом выделяется значительное количество тепла:



Уже при комнатной температуре сера может взаимодействовать со ртутью (это её свойство используют для сбора пролитой ртути):



При нагревании сера взаимодействует с водородом, образуя сероводород, и с углеродом, образуя сероуглерод.

**Задание.** Напишите уравнения реакций взаимодействия серы с водородом и углеродом.

**S – восстановитель.** Сера – горючее вещество. При нагревании ( $t = 280\text{--}360^{\circ}\text{C}$ ) сгорает в кислороде с образованием диоксида:



Сера взаимодействует со всеми галогенами. Даже при очень низкой температуре ( $-192^{\circ}$ ) она реагирует с фтором, при этом фтор окисляет серу до  $\text{SF}_6$ :

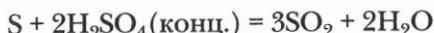


При нагревании сера взаимодействует с хлором, образуя хлориды  $\text{SCl}_2$  и  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ :



**Проблема.** Сравните значения тепловых эффектов приведённых выше реакций. Объясните, почему в реакции окисления серы фтором выделяется столь значительное количество тепла. Почему реакции окисления серой меди и ртути имеют близкое значение тепловых эффектов?

При нагревании сера взаимодействует с кислотами-окислителями, например с концентрированной серной кислотой:



Это пример *реакции конпропорционирования*, где сера в степени окисления, равной нулю, является восстановителем, а сера в степени окисления +6 – окислителем. В результате реакции образуется сера в степени окисления +4.

**Задание.** Приведите пример образования серы – простого вещества в результате реакции конпропорционирования.

В концентрированных растворах щелочей сера диспропорционирует:



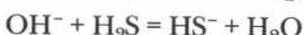
Большая часть добываемой серы используется для производства серной кислоты и гидросульфита кальция, необходимого для выделения целлюлозы из древесины. Серу применяют в производстве резины (она необходима в реакции вулканизации каучука), спичек и пиротехнических средств, в сельском хозяйстве для борьбы с болезнями растений (главным образом на хлопковых и виноградных плантациях), для производства инсектицидов, а также в косметической промышленности.

### **Сероводород**

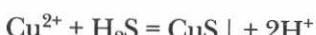
Сероводород  $H_2S$  при обычных условиях – газ без цвета, с характерным запахом гниющего белка. При  $20^{\circ}C$  в 1 объёме воды растворяется 2,5 объёма  $H_2S$ . Раствор  $H_2S$  в воде называют сероводородной водой или сероводородной кислотой. Эта кислота – слабая, двухосновная, бескислородная, диссоциирует ступенчато:



Поэтому для сероводорода характерны **слабые кислотные свойства**, обусловленные наличием ионов  $H^+$ . Он может изменить окраску раствора индикатора, например лакмуса, с фиолетовой на красную. Сероводород взаимодействует *со щелочами*. При этом могут образовываться как средние, так и кислые соли:

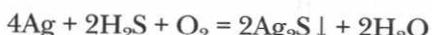


Сероводород взаимодействует с некоторыми солями. Реакция идёт в тех случаях, когда образуется сульфид с крайне низкой растворимостью ( $CuS$ ,  $PbS$  и др.):



Взаимодействием сероводорода с растворами соответствующих солей можно получить сульфиды:  $Ag_2S$ ,  $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ .

*Серебряные и медные предметы* чернеют на воздухе и в воде, если в среде содержится сероводород. Изделия покрываются налётом соответствующего сульфида. При этом окислителем служит кислород, находящийся в воздухе или растворённый в воде:



**Восстановительные свойства** сероводорода обусловлены наличием атома серы в низшей степени окисления.

**Задание.** Вам известны реакции горения сероводорода в избытке и недостатке воздуха. Составьте уравнения этих реакций.

При действии сильных окислителей  $H_2S$  окисляется до  $SO_2$  или  $H_2SO_4$ . Глубина окисления зависит от условий: температуры,  $pH$  среды, концентрации окислителя.

*Получить сероводород можно двумя способами:*

1) непосредственным синтезом из серы и водорода при нагревании до 150–200 °С:



2) вытеснением сероводорода из сульфидов разбавленными сильными кислотами:



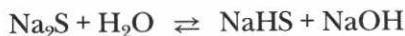
■ **Сероводород очень ядовит.** Наличие в воздухе уже 0,1 % (по объёму) сероводорода вызывает тяжёлые отравления. Особенно коварно это соединение тем, что при вдыхании воздуха, содержащего сероводород, через некоторое время перестает ощущаться его характерный запах. Отравляющее действие сероводорода обусловлено его способностью связываться с гемоглобином крови. Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе промышленных предприятий составляет 0,01 мг/л.

### Сульфиды

Сульфиды – соли сероводородной кислоты. Эта кислота двухосновна и может образовывать два ряда солей, содержащих сульфид-ион  $\text{S}^{2-}$  или гидросульфид-ион  $\text{HS}^-$ .

Сульфиды – твёрдые кристаллические вещества. В воде растворимы только сульфиды щелочных металлов, бария и аммония. Некоторые нерастворимые в воде сульфиды ярко окрашены, например:  $\text{CuS}$  и  $\text{PbS}$  – чёрные,  $\text{CdS}$  – ярко-жёлтый. Вообще окраска сульфидов тем интенсивнее, чем больше порядковый номер в подгруппе периодической системы второго элемента соединения, например:  $\text{As}_2\text{S}_3$  – жёлтый,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  – оранжевый,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  – чёрный;  $\text{ZnS}$  – белый,  $\text{CdS}$  – жёлтый,  $\text{HgS}$  – чёрный.

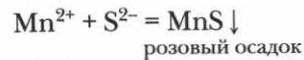
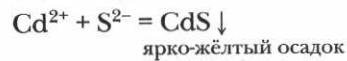
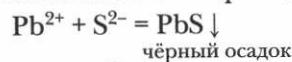
**Химические свойства сульфидов.** В растворах сульфиды гидролизуются:



Некоторые сульфиды (например,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ) в присутствии воды (влаги) гидролизуются полностью:



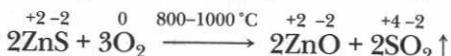
Реакции образования нерастворимых сульфидов используются для определения наличия сероводорода и сульфид-ионов в растворе:



Сульфиды проявляют восстановительные свойства благодаря наличию сульфидного иона ( $\text{S}^{2-}$ ). Например, сульфид натрия окисляется азотной кислотой:



В промышленности для обработки сульфидных руд применяют обжиг сульфидов. При этом образуются оксиды:



**Основные понятия.** Сера • Сероводород • Сульфиды

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какие аллотропные модификации присущи сере? Как получить пластическую серу?
- ▲ 2. Докажите окислительно-восстановительную двойственность серы. Напишите соответствующие уравнения реакций.
- 3. Из перечня веществ выберите те, с которыми взаимодействует сера: калий, гидроксид калия, хлорид калия, хлорат калия, серная концентрированная кислота, золото, алюминий. Напишите уравнения реакций.
- 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений веществ:
  - сера → сульфид натрия → сероводород → сульфид калия → сульфид свинца (II);
  - сера → сероводород → оксид серы (IV) → сера.
- 5. На основании термохимического уравнения сгорания серы (см. текст параграфа) вычислите, какое количество теплоты выделяется при сгорании 100 г серы.
- 6. Приведите примеры реакций с участием серы или её соединений, которые могут быть отнесены к типу: а) межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций, б) внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций, в) реакций конпропорционирования, г) реакций диспропорционирования.

## § 40. Кислородные соединения серы



Повторите материал § 27 учебника химии для 9 класса.

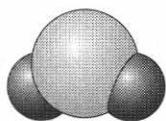
Какой продукт образуется при сгорании серы на воздухе?

Как получить оксид серы (VI) из оксида серы (IV)? Каково значение этой реакции?

Каковы области применения серной кислоты?

### Оксид серы (IV)

Оксид серы (IV)  $\text{SO}_2$  (диоксид серы, сернистый газ) – молекулярное вещество. Атом серы в молекуле  $\text{SO}_2$  находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, молекула имеет угловую конфигурацию (рис. 46).



**Рис. 46.** Масштабная модель молекулы  $\text{SO}_2$

**Физические свойства оксида серы (IV).** В обычных условиях – бесцветный газ с удешливым запахом, хорошо растворимый в воде (в 1 объёме воды при комнатной температуре растворяется 36 объёмов  $\text{SO}_2$ ). При температуре  $-10^\circ\text{C}$  диоксид серы стягивается в бесцветную жидкость.

### Химические свойства оксида серы (IV)

**Кислотно-основные свойства.** Кислотный оксид  $\text{SO}_2$  взаимодействует с водой, образуя сернистую кислоту:



Диоксид серы вступает в реакции с основаниями и основными оксидами, образуя средние соли (сульфиты) и кислые соли (гидросульфиты):



**Окислительно-восстановительные свойства.** Так как в  $\text{SO}_2$  степень окисления серы промежуточная (+4), для него характерна окислительно-восстановительная двойственность.

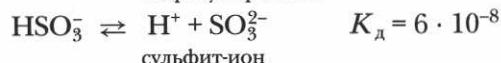
**Задание.** Приведите примеры ОВР, в которых оксид серы (IV) является: а) окислителем; б) восстановителем. Составьте соответствующие уравнения.

При растворении диоксида серы в воде образуется **сернистая кислота** и в водном растворе устанавливается равновесие:



Сернистая кислота существует лишь в растворах. При нагревании её водных растворов равновесие смещается в сторону образования сернистого газа.

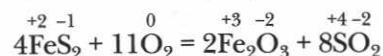
Сернистая кислота – электролит средней силы, диссоциирует ступенчато:



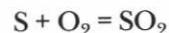
$\text{H}_2\text{SO}_3$  образует средние соли (**сульфиты**) и кислые соли (**гидросульфиты**).

**Получение оксида серы (IV).** В промышленности  $\text{SO}_2$  получают:

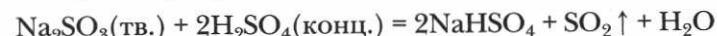
1) обжигом пирита ( $\text{FeS}_2$ ) и других сульфидов:



2) сжиганием серы в кислороде:



В лаборатории диоксид серы получают действием сильных кислот на сульфиты. Обычно используют концентрированную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и твёрдый сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ :



Основная масса производимого диоксида серы применяется в производстве серной кислоты. Он используется в холодильных установках, а также в качестве дезинфицирующего и отбеливающего средства.

**Сернистый газ ядовит.** Его содержание в воздухе в концентрации выше 0,03–0,05 мг/л вызывает одышку, бронхит, воспаление лёгких. В природе сернистый газ может выделяться из трещин земной коры и при извержении вулканов.

### Оксид серы (VI)

Оксид серы (VI)  $\text{SO}_3$  (триоксид серы, серный ангидрид) имеет молекулярное строение (при переходе из газообразного состояния в жидкое тримеризуется). Центральный атом находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, пространственная конфигурация молекулы – плоский треугольник (рис. 47).

**Физические свойства оксида серы (VI).** В обычных условиях это летучая жидкость ( $t_{\text{кип}} = 44,8^\circ\text{C}$ ), хорошо растворимая в воде. Жидкий оксид серы (VI) состоит преимущественно из циклических тримерных молекул  $(\text{SO}_3)_3$ . При охлаждении до  $16,8^\circ\text{C}$  триоксид серы затвердевает в бесцветную массу. На воздухе он сильно дымит, т. к. взаимодействует с парами воды, образуя мельчайшие капельки серной кислоты.

### Химические свойства оксида серы (VI)

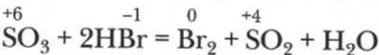
**Кислотно-основные свойства.** При взаимодействии триоксида серы с водой происходит гидратация:



Триоксид серы реагирует с основными и амфотерными оксидами и гидроксидами:



**Окислительные свойства.** Так как сера находится в высшей степени окисления (+6), оксид серы (VI) проявляет окислительные свойства.



Безводный триоксид серы является сильным окислителем. Так, например, фосфор при соприкосновении с ним воспламеняется.

$\text{SO}_3$  получают каталитическим окислением  $\text{SO}_2$ . Катализаторами могут служить Pt, FeO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , чаще используется  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

### Серная кислота $\text{H}_2\text{SO}_4$

Вспомним физические свойства серной кислоты.

Безводная серная кислота – бесцветная маслянистая жидкость, застывающая в кристаллическую массу при  $+10,5^\circ\text{C}$ . Высокая вязкость серной кислоты обусловлена наличием водородных связей между её молекулами. Серная кислота

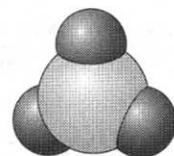


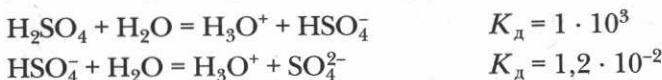
Рис. 47. Масштабная модель молекулы  $\text{SO}_3$

смешивается с водой в любых соотношениях. При растворении серной кислоты выделяется значительное количество теплоты. Поэтому для приготовления разбавленного раствора из концентрированной кислоты более тяжёлую *серную кислоту тонкой струей приливают к воде*.

■ В безводной серной кислоте хорошо растворяется триоксид серы, образуя *олеум* — дымящую серную кислоту, из которой выделяется серный ангидрид. Последний, со-прикасаясь с водяными парами воздуха, образует мельчайшие капельки серной кислоты (туман над олеумом). Чаще всего готовят олеум с избыточным содержанием (18–20 %)  $\text{SO}_3$  в безводной серной кислоте.

Концентрированная серная кислота гигроскопична, она активно поглощает влагу, поэтому её применяют для осушения газов. Это сильный реагент, вступающий в реакции дегидратации со многими органическими веществами.

**Химические свойства серной кислоты.** Серная кислота — сильный электролит, в водных растворах диссоциирует на ионы практически полностью:



**Проблема.** Почему константа диссоциации серной кислоты по второй ступени диссоциации существенно ниже, чем по первой?

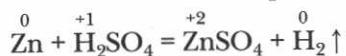
Как и все кислоты, серная кислота реагирует с *основными и амфотерными оксидами, основаниями и амфотерными гидроксидами*, а также с солями слабых и летучих кислот.

**Задание.** Составьте полные и сокращённые ионные уравнения реакций взаимодействия серной кислоты с перечисленными соединениями.

Серная кислота *вытесняет сильные*, но летучие кислоты из их солей. Например, одним из способов получения азотной и соляной кислот является взаимодействие нитратов и хлоридов в кристаллическом состоянии с концентрированной серной кислотой:



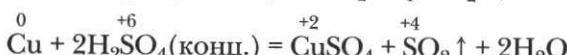
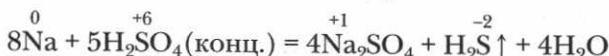
Разбавленные растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагируют с *металлами*, расположенным в электрохимическом ряду напряжений левее  $\text{H}_2$ , с образованием сульфатов и выделением водорода:



Помимо перечисленных химических свойств, серная кислота проявляет *специфические свойства*. Концентрированная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в растворе проявляет сильные окислительные свойства, обусловленные наличием в её молекулах атома серы в высшей степени окисления ( $\text{S}^{+6}$ ). Она *взаимодействует с ме-*

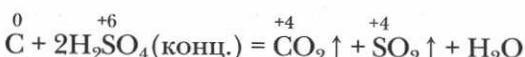
тальями, расположенными в электрохимическом ряду напряжений металлов правее  $H_2$  ( $Cu, Ag, Hg$ ), с образованием сульфатов, воды и продуктов восстановления серы. Концентрированная серная кислота не реагирует с  $Au$  и  $Pt$  вследствие их малой активности. При охлаждении не происходят реакции с алюминием, хромом, железом вследствие пассивирования этих металлов: на поверхности этих металлов образуется оксидная плёнка, защищающая их от дальнейшего окисления.

Глубина восстановления серы зависит от восстановительных свойств металлов. Активные металлы восстанавливают серную кислоту до  $H_2S$ , а металлы с меньшей активностью — до  $SO_2$ :



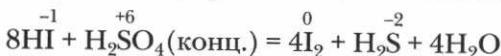
**Задание.** Составьте схему электронного баланса для этих реакций.

Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые неметаллы. Например, уголь при нагревании с серной кислотой окисляется до диоксида углерода:



■ Какие продукты могут образоваться при взаимодействии концентрированной серной кислоты с серой? Запишите уравнение реакции.

Концентрированная серная кислота легко взаимодействует со сложными веществами, проявляющими восстановительные свойства, например:

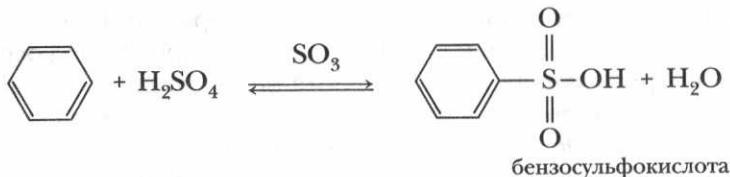


■ **Демонстрационный опыт.** К раствору иодида калия добавляем несколько капель концентрированной серной кислоты. Раствор приобретает жёлтую или коричневую окраску вследствие выделения молекулярного иода. При добавлении к раствору нескольких капель раствора крахмала он приобретает синюю (или чёрную) окраску.

Серная кислота взаимодействует со многими органическими веществами. Её свойства как дегидратирующего реагента вы изучали в органической химии.

**Задание.** Приведите примеры уравнений реакций органических веществ, в которых серная кислота используется для дегидратации.

■ Кроме этого, серная кислота вступает в реакции сульфирования, в результате чего образуются органические сульфопроизводные. Например, сульфирование бензола проводят концентрированной серной кислотой или олеумом при нагревании:



Реакции сульфирования имеют большое значение в производстве синтетических моющих средств.

**?** Вспомните материал о производстве серной кислоты из учебника химии для 9 класса. Составьте уравнения реакций, осуществляемых на всех стадиях производства серной кислоты контактным способом.

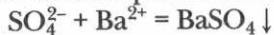
**Применение серной кислоты.** Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности и связанных с ней отраслей. В число её важнейших областей применения входят: производство минеральных удобрений (30–60 % производимой серной кислоты), производство красителей (2–16 %), производство волокон, производство пластмасс, производство других кислот и солей, очистка нефтепродуктов, металлургия, фармацевтическая промышленность.

### Сульфаты

Сульфаты — соли серной кислоты — образуют две группы: средние соли (содержат сульфат-ион —  $\text{SO}_4^{2-}$ ) и кислые соли (содержат гидросульфат-ион —  $\text{HSO}_4^-$ ). Сульфаты — ионные соединения. В узлах их кристаллических решёток — катионы металлов и сульфат-анионы.

Соли серной кислоты — твёрдые кристаллические вещества. Большинство сульфатов бесцветны. Окраска других обусловлена присутствием того или иного катиона (например, ионы меди  $\text{Cu}^{2+}$  обусловливают голубой цвет кристаллов медного купороса, а ионы железа  $\text{Fe}^{2+}$  придают кристаллам железного купороса светло-зелёный оттенок). Растворимость сульфатов в воде различна, но большинство из них хорошо растворимы в воде. Плохо растворимы сульфаты бария, стронция и свинца(II). Часто сульфаты кристаллизуются в виде кристаллогидратов (табл. 36).

*Качественной реакцией на сульфат-ион является реакция с растворимыми солями бария:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ . В ходе реакции образуется белый кристаллический осадок, нерастворимый в кислотах:*



**■** Важным соединением серы является тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , используемый в фотографии, химическом анализе (в качестве восстановителя), медицине (при отравлениях цианидами, солями свинца и ртути), текстильной промышленности (для удаления избытка хлора при отбеливании ткани).

**Таблица 36. Наиболее распространённые кристаллогидраты сульфатов**

Формула	Тривиальное название	Области применения
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Глауберова соль	В медицине как слабительное и мочегонное средство
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс	Отливочные формы и слепки с различных предметов, вяжущий материал для штукатурных работ, для приготовления повязок в хирургии
$2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Алебастр	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Медный купорос	Приготовление некоторых минеральных красок. Водный раствор применяется для опрыскивания растений и проправления зерна
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Железный купорос	Пропитка древесины, приготовление чернил, борьба с вредителями сельского хозяйства
$\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Алюмокалиевые квасцы	Дубление кожи, процессы крашения тканей, производство красок

**Основные понятия.** Оксиды серы • Сернистая кислота • Серная кислота • Сульфиты • Сульфаты

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Почему при разбавлении концентрированной серной кислоты её добавляют к воде, а не наоборот?
- 2. Какие продукты образуются при взаимодействии концентрированной серной кислоты: а) с магнием, б) с серебром? Напишите соответствующие уравнения реакций и составьте схемы электронного баланса.
- 3. Почему концентрированную серную кислоту перевозят в стальных цистернах, несмотря на то, что железо расположено в ряду напряжений металлов значительно левее водорода?
- 4. Напишите уравнение реакции, которая происходит при обжиге пирита. Составьте схему электронного баланса к уравнению.
- 5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения веществ: а) сера → оксид серы (IV) → оксид серы (VI) → серная кислота → оксид серы (IV) →

→ сера; б) сера → сульфид железа(II) → сероводород → оксид серы(IV) → оксид серы(VI) → серная кислота → сульфат натрия → → сульфат бария.

- 6. К раствору серной кислоты массой 200 г добавили избыток раствора нитрата бария. В результате реакции образовался осадок массой 23,3 г. Вычислите массовую долю серной кислоты в исходном растворе.
- 7. Вычислите массу серного ангидрида, который необходимо добавить к 20 %-му раствору серной кислоты массой 200 г, чтобы получить 10 %-й олеум.

## § 41. Общая характеристика элементов VA-группы. Азот. Нитриды

**?** Повторите § 29 и 30 из учебника химии для 9 класса.

Охарактеризуйте положение элементов VA-группы в периодической системе, отметив периодические изменения в строении их атомов.

Назовите неметаллы этой группы и охарактеризуйте формы их основных соединений.

### Общая характеристика элементов V группы

Обобщим и дополним сведения об элементах V группы периодической системы.

V группа химических элементов подразделяется на две подгруппы: VA-группу, куда входят *p*-элементы (неметаллы) и VB-группу, включающую *d*-элементы (металлы). В составе VA-группы выделяют типичные элементы: азот (N) и фосфор (P) – и так называемую подгруппу мышьяка, куда входят мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi). Три элемента VB-группы – ванадий (V), ниобий (Nb) и тантал (Ta) – называют «подгруппой ванадия».

Элементы главной подгруппы – азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут – обладают определённым сходством (табл. 37). Валентная конфигурация их атомов –  $ns^2np^3$ , где *n* принимает значения от 2 до 6. Атомы приобретают электронную конфигурацию соответствующих благородных газов, присоединяя три электрона. При этом степень их окисления равна –3.

В соединениях атомы элементов главной подгруппы имеют степень окисления от –3 до +5. В отличие от семейств VIIA- и VIA-групп, элементы VA-группы не имеют ионных соединений, содержащих ионы вида  $X^{3-}$ , за исключением солей активных металлов, например  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Сходны формы высших кислородных соединений этих элементов –  $\text{R}_2\text{O}_5$ , а также водородных газообразных соединений –  $\text{RH}_3$ . Вместе с тем элементы VA-группы имеют определенные различия. Азот и фосфор – типичные неметаллы, но свойства их простых веществ значительно отличаются.

**Таблица 37. Сравнительная характеристика элементов VA-группы**

Элемент	Атомный номер	Конфи- гурация внешней электронной оболочки	Атомный радиус, нм	Свойства простых веществ		
				$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$t_{\text{пл}}$ , °C	$t_{\text{кип}}$ , °C
N	7	$2s^2 2p^3$	0,074	0,81 (Р ж.)	-210	-196
P	15	$3s^2 3p^3$	0,110	1,82 (белый Р)	+44 (белый Р)	+280
As	33	$4s^2 4p^3$	0,121	5,8 ( $\alpha$ -As)	— (возгоня- ется)	+610
Sb	51	$5s^2 5p^3$	0,141	6,7	+630,5	+1380
Bi	83	$6s^2 6p^3$	0,152	9,8	+271	+1451

■ **Азот** — элемент 2 периода, в его атомах нет  $d$ -орбиталей, следовательно, нет дополнительных валентных возможностей. Азот образует газообразное водородное соединение аммиак ( $\text{NH}_3$ ), а его высший оксид имеет формулу  $\text{N}_2\text{O}_5$ , где степень окисления азота равна +5.

**Фосфор** — элемент 3 периода. На внешнем электронном уровне атома фосфора, в отличие от атомов азота, имеются  $d$ -орбитали, поэтому его валентные возможности шире, чем у азота. Как простое вещество фосфор представлен разными аллотропными модификациями (белый, красный, чёрный фосфор и др.). Это твёрдые, химически более активные, чем азот, вещества, имеющие неметаллический характер. Степени окисления фосфора в соединениях находятся в интервале от -3 до +5.

**Мышьяк и сурьма** также относятся к  $p$ -элементам, но образуют как неметаллические, так и металлические аллотропные модификации (например, металлическая, или серая, сурьма является наиболее устойчивой модификацией данного элемента).

**Висмут**, находящийся в той же подгруппе, — редкий металл. В незначительных количествах он содержится в свинцовых рудах. О строении перечисленных веществ см. § 29 учебника химии для 9 класса.

?

Как изменяются электронные структуры и свойства элементов VA-группы периодической системы?

Устойчивость неметаллических элементов VA-группы при увеличении их атомных масс уменьшается, а металлических — возрастает. Сравнивая элементы, можно обнаружить общие закономерности: с возрастанием порядкового

номера элемента в пределах A-группы происходит увеличение атомного радиуса и металлических свойств элемента.

По сравнению с элементами VIIA- и VIA-групп у элементов VA-группы атомные радиусы больше, а энергия ионизации и электроотрицательность — меньше.

### Азот — простое вещество

Элемент азот образует одно простое вещество — N<sub>2</sub> (аллотропия не характерна). Это молекулярное вещество, в котором два атома азота соединены тройной ковалентной неполярной связью (одна σ- и две π-связи).

Электронная формула N<sub>2</sub>:



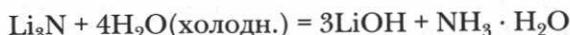
Графическая формула N<sub>2</sub>:



В обычных условиях азот — газ без цвета и запаха, чуть легче воздуха ( $D_{\text{возд}} \approx 0,966$ ), плохо растворимый в воде. Хотя азот — один из наиболее электроотрицательных элементов, простое вещество N<sub>2</sub> обладает сравнительно низкой реакционной способностью.

**Проблема.** Почему атомарный азот весьма химически активен, а молекулярный нет?

Тем не менее азот вступает в реакции с некоторыми веществами. Условия реакций, как правило, жесткие. В обычных условиях азот взаимодействует только с литием. При высокой температуре азот соединяется со многими металлами, образуя **нитриды** (табл. 38), большинство из которых — механически, термически и химически стойкие соединения, что позволяет их использовать в качестве высокопрочных материалов. В нитридах степень окисления азота равна −3. Нитриды полностью гидролизуются с образованием гидратов амиака:



**Таблица 38. Химические свойства азота**

N <sub>2</sub> — окислитель	N <sub>2</sub> — восстановитель
<p><b>1. Синтез амиака:</b></p> $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[500^\circ\text{C}, 100 \text{ atm}]{-3+1} 2\text{NH}_3$ <p><b>2. Образование нитридов:</b></p> $3\text{Mg} + \text{N}_2 \xrightleftharpoons[0 \quad 0 \quad 780-800^\circ\text{C}]{+2 \quad -3} \text{Mg}_3\text{N}_2$ $6\text{Li} + \text{N}_2 \xrightleftharpoons[0 \quad +1 \quad -3]{=} 2\text{Li}_3\text{N} \quad (\text{при комнатной температуре})$ <p>Остальные щелочные металлы в обычных условиях не образуют устойчивых нитридов</p>	<p>С неметаллами азот взаимодействует при очень высоких температурах.</p> <p><b>1. В незначительной степени реагирует с кислородом O<sub>2</sub> при действии электрического разряда:</b></p> $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[0 \quad 0 \quad \text{эл. дуга}]{+2 \quad -2} 2\text{NO} \quad \Delta H^\circ = 289,9 \text{ кДж}$ <p>Даже при <math>t = 4000^\circ\text{C}</math> содержание NO в смеси составляет всего около 10 %.</p> <p><b>2. Под действием электрического разряда реагирует со фтором:</b></p> $\text{N}_2 + 3\text{F}_2 \xrightleftharpoons[\text{эл. разряд}]{+3-1} 2\text{NF}_3$

*В промышленности* азот получают из жидкого воздуха методом фракционной перегонки, *в лаборатории* – окислением аммиака.

### **Основные понятия. Азот • Нитриды**

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Каковы валентности и степени окисления азота в соединениях:  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HNO}_3$ ?
- ▲ 2. Почему в отличие от фтора и кислорода молекулярный азот имеет низкую химическую активность?
- 3. Смесь азота и водорода объёмом 99,2 л (н. у.) пропустили через катализатор. После установления равновесия смесь имела объём 76,8 л. Полученный аммиак растворили в 130 мл раствора с  $\omega(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,13$  ( $\rho = 0,95 \text{ г/мл}$ ). Определите массовую долю  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в полученном растворе.
- 4. В чём сходство и различие в характере изменения свойств водородных соединений элементов подгруппы азота по сравнению с подгруппами кислорода и галогенов? Приведите примеры, определите причину.
- 5. В результате реакции металла массой 12 г с азотом образовался нитрид массой 14,8 г, в котором металл двухвалентен. Определите, о каком металле идёт речь.
- \* 6. Напишите реферат о распространённости элементов подгруппы азота в природе.

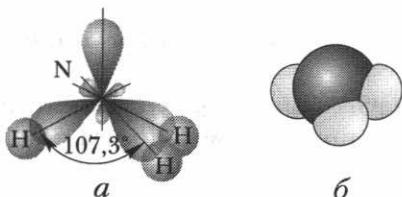
## **§ 42. Аммиак. Соли аммония**

- ?** Повторите материал об аммиаке и солях аммония из учебника для 9 класса.  
Каково строение молекулы аммиака? Изобразите электронную и графическую формулы молекулы аммиака.  
Перечислите важнейшие свойства аммиака. Какие способы получения аммиака вам известны?  
Какими свойствами обладают соли аммония?  
С помощью какой качественной реакции можно определить наличие иона аммония в растворе?

### **Аммиак**

Аммиак – важнейшее, хотя и не единственное ковалентное водородное соединение азота. В аммиаке степень окисления азота равна -3. К другим водородным соединениям азота относятся: гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$ , азид водорода  $\text{HN}_3$  и т. д.

Как вы уже знаете, атом азота содержит на  $2p$ -подуровне три неспаренных электрона и способен присоединять ещё три электрона. При образовании молекулы аммиака атом азота присоединяет электроны трёх атомов водорода, образуя с последними три слабополярные ковалентные связи. Таким образом, в молекуле имеются три связывающие ковалентные пары и одна неподелённая электронная пара.



**Рис. 48.** Схема химических связей в молекуле аммиака (*а*); масштабная модель молекулы аммиака (*б*)

Валентный угол в молекуле аммиака составляет  $107,3^\circ$ , а не  $109^\circ 28'$  (тетраэдрический валентный угол), вследствие того, что неподелённая электронная пара атома азота сильнее отталкивает от себя ковалентные электронные пары, связывающие азот и водород, чем они отталкиваются друг от друга. Поэтому молекула аммиака имеет форму пирамиды (рис. 48). Молекула аммиака полярна.

**?** Что такое гибридизация атомных орбиталей? Какой тип гибридизации характеризует строение молекулы аммиака?

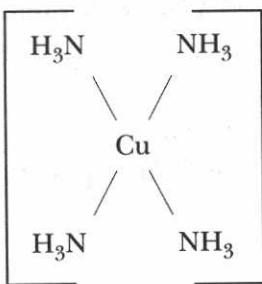
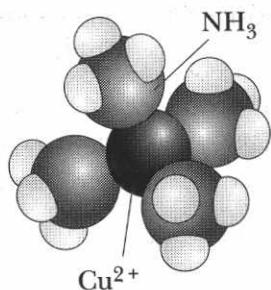
Вам известно, что одним из важнейших факторов, определяющих геометрию молекулы, является тип гибридизации центрального атома.

**Проблема.** Почему электронные облака атома азота при образовании  $\text{NH}_3$  гибридизируются?

■ Рассмотрим подробнее это явление с позиций теории гибридизации. Атом азота образует четыре гибридных  $sp^3$ -орбитали, имеющие тетраэдрическую ориентацию, т. е. направленные от центра тетраэдра к его вершинам. На всех, кроме одной, гибридных  $sp^3$ -орбиталях находится по одному электрону. Именно эти орбитали участвуют в образовании ковалентных связей с тремя атомами водорода. Длина каждой такой связи составляет  $101,4$  нм, энергия связи —  $390,4$  кДж/моль. На четвёртой  $sp^3$ -орбитали, не связанной с атомом водорода, находится неподелённая пара электронов, которая может быть использована для образования дополнительной связи по донорно-акцепторному механизму (например, при образовании иона аммония).

Наличие неподелённой пары электронов делает молекулы аммиака активным лигандом. С катионами некоторых  $d$ -элементов-металлов аммиак образует прочные аммиачные комплексы (рис. 49).

**Задание.** Вспомните строение и образование комплексных соединений и запишите формулы аммиачных комплексов, включающих катионы металлов:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .



**Рис. 49.** Координационная формула и масштабная модель комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$

**Физические свойства аммиака.** Строение аммиака обуславливает свойства этого соединения. В обычных условиях это бесцветный газ с резким характерным запахом. Аммиак легче воздуха. Он кипит при температуре  $-33,5^{\circ}\text{C}$ , его температура плавления равна  $-77,8^{\circ}\text{C}$ . Аммиак легко сжижается при охлаждении и повышении давления. Он хорошо растворим в воде — обладает наибольшей растворимостью среди газов: при комнатной температуре в одном объёме воды растворяется около 700 объёмов аммиака. Разбавленные растворы аммиака (3–10 %) называют нашатырными спиртом, концентрированные растворы (18,5–25 %) — аммиачной водой.

Молекулы аммиака сильно полярны. Этим объясняется хорошая растворимость этого соединения в воде, которая подтверждается известным вам из 9 класса демонстрационным опытом (рис. 50).



**Рис. 50.** Опыт, иллюстрирующий высокую растворимость аммиака

■ Аммиак — токсичный газ, поражающий при вдыхании слизистые оболочки дыхательных путей. При его значительном попадании в организм аммиак вызывает одышку и воспаление лёгких. Во время работы с ним надо соблюдать правила техники безопасности.

Нашатырный спирт часто используется в медицинской практике для того, чтобы вывести человека из обморочного состояния без нанесения ущерба его здоровью. При вдыхании небольшого количества аммиака молекулы из раствора легко проходят через клеточные мембранны и активизируют клетки мозга.

?

В каком состоянии аммиак находится в водном растворе и почему добавленный к раствору аммиака фенолфталеин приобретает малиновый цвет?

При растворении аммиака в воде образуется водный раствор, в котором аммиак находится в основном в виде гидрата ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Аммиак обратимо

диссоциирует с образованием ионов аммония и гидроксида; образующиеся гидроксид-ионы определяют щелочной характер водного раствора аммиака.



При температуре ниже  $-33^\circ\text{C}$  аммиак образует бесцветную жидкость, которая является хорошим полярным растворителем. Сам же он хорошо растворим в других полярных растворителях.

**Проблема.** Может ли аммиак образовывать водородные связи?

**Химические свойства аммиака.** Аммиак обладает большой химической активностью, что обусловлено строением его молекул. Атом азота в молекуле аммиака проявляет низшую степень окисления ( $-3$ ). Поэтому в окислительно-восстановительных реакциях аммиак является **сильным восстановителем**. Кроме того, атом азота аммиака может быть донором электронов, поскольку он содержит неподелённую электронную пару, которую он может предоставить атому другого элемента, имеющего свободную орбиталь, т. е. участвовать в образовании донорно-акцепторной связи. Вследствие этого аммиак участвует в **кислотно-основных взаимодействиях** и проявляет основные свойства (табл. 39); аммиак также участвует в процессах комплексообразования, являясь активным лигандом.

**Таблица 39. Химические свойства аммиака**

Реагенты	Уравнение реакции	Примечание
1	2	3
Галогены	$2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$ восстановитель окислитель	Реакция протекает энергично; $\text{NH}_3$ воспламеняется в атмосфере $\text{F}_2$ и $\text{Cl}_2$
Кислород	1) $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \xrightarrow[t]{\text{окислитель}} 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ восстановитель окислитель 2) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow[t, \text{Pt}]{\text{окислитель}} 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ восстановитель окислитель	
Оксиды	$2\text{NH}_3 + 3\text{CuO} = \text{N}_2 \uparrow + 3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{O}$	Реакции восстановления аммиаком металлов из их оксидов
Катионы $d$ -элементов	$\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Комплексообразование аммиакатов; молекулы $\text{NH}_3$ — лиганды

1	2	3
$\text{H}^+$	$\text{H}^+ + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$	$\text{NH}_3$ – основание
Вода	$\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	В состоянии равновесия в растворе образуется избыток $\text{OH}^-$ -ионов, среда щелочная ( $\text{pH} > 7$ )



### Демонстрационные опыты

**Опыт 1.** Две чистые стеклянные палочки одновременно смачиваем в нашатырном спирте и в растворе соляной кислоты, вынимаем и соединяем вместе смоченными концами над кафельной плиткой. Появляется густой белый дым (рис. 51). Объясните увиденное.

**Опыт 2.** Опыт демонстрируется под тягой! В небольшой банке через 25%-й раствор амиака пропустим кислород. Подожжём смесь амиака и кислорода горящей лучинкой. На поверхности раствора наблюдаем вспышки зелёного цвета. Это горит амиак. Объясните наблюдаемое явление и составьте уравнение реакции (рис. 52).

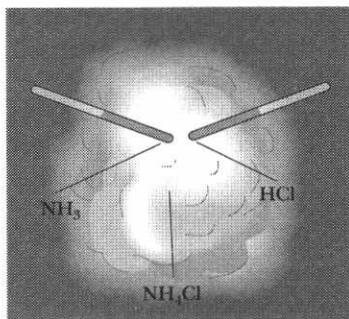


Рис. 51. Образование хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$

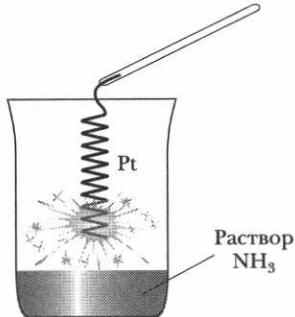


Рис. 52. Горение амиака в кислороде

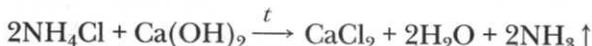
**Задание.** Приведите по одному примеру уравнений реакций (помимо указанных в таблице 39), характеризующих химические свойства амиака.

**Применение и получение амиака.** Амиак является одним из химических веществ, получаемых в промышленности в значительных количествах. Особенно много амиака используется для производства азотных удобрений,

а также для получения азотной кислоты, красителей, лекарств и взрывчатых веществ. Водные растворы аммиака применяют в медицине, в быту и в химических лабораториях.

**Задание.** Вспомните, пользуясь учебником химии для 9 класса, какая химическая реакция осуществляется при синтезе аммиака, каковы принципиальная технологическая схема и условия протекания процесса.

В лабораторных условиях аммиак получают при нагревании хлорида аммония с гашёной известью:



### Соли аммония

**?** Каковы особенности состава солей аммония, какие свойства характерны для них?

Вы уже знаете, что аммиак, взаимодействуя с кислотами, образует хорошо растворимые в воде соли (см. таблицу растворимости солей). В составе этих соединений присутствует катион аммония  $\text{NH}_4^+$ , обуславливающий химические свойства данных солей и их название.

Соли аммония *термически неустойчивы и при нагревании разлагаются*. Проверим это на опыте.



**Демонстрационный опыт.** В стеклянную трубку длиной 25–30 см и диаметром 2 см вводим твёрдый хлорид аммония, который утрамбовываем с помощью стеклянных палочек.

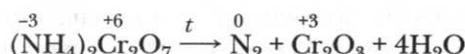
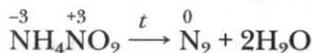
Укрепляем трубку в штативе почти горизонтально и вкладываем с обоих концов пробки влажные лакмусовые бумажки. Прогреваем всю трубку и нагреваем хлорид аммония (рис. 53). Что наблюдается на концах трубки? Запишите уравнения реакций.

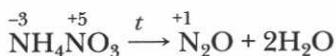


**Рис. 53.** Разложение хлорида аммония при нагревании

Продукты реакции разложения зависят от природы кислотного остатка (аниона), образующего соль:

а) анион принадлежит *кислоте-окислителю* – при нагревании происходит окислительно-восстановительная реакция ( $\text{NH}_4^+$  – восстановитель) с выделением азота (в случае нитрата аммония получается другой продукт):

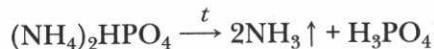




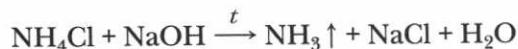
б) анион принадлежит *летучей кислоте* (не является окислителем) — соль полностью разлагается на газообразные продукты, которые могут конденсироваться с образованием той же соли на стенках сосуда, например в случае  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :



в) анион принадлежит *нелетучей кислоте* (не является окислителем) — выделяется аммиак:



*Качественной реакцией на ион аммония* является реакция со щёлочью:

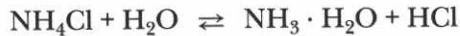


Образование аммиака определяется по характерному запаху и по окрашиванию влажной лакмусовой бумаги в синий цвет.

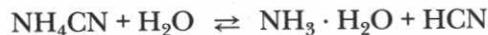
**Задание.** Соли аммония подвержены гидролизу. Подтвердите это положение с помощью уравнений реакций. Объясните причину этого свойства солей.

Водный раствор аммиака является слабым основанием, и гидролиз его солей может протекать по-разному:

а) соли, образованные анионом сильной кислоты, гидролизуются по катиону соли (среда раствора — слабокислая):



б) соли, образованные анионом слабой кислоты, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону (среда раствора близка к нейтральной):



Почему гидролиз солей аммония — обратимый процесс?

Соли аммония применяются в медицине ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , нашатырь), в сельском хозяйстве в качестве азотных удобрений ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), в производстве взрывчатых веществ — аммоналов. Хлорид аммония используют при пайке и сварке металлов для очистки их поверхности, а также в электрических батареях как электролит.

## ■ Другие соединения азота с водородом

**Гидразин** ( $N_2H_4$ ) — бесцветная, маслянистая, легко испаряющаяся жидкость с высокой диэлектрической проницаемостью, температурой плавления  $+1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  и температурой кипения  $+113\text{ }^{\circ}\text{C}$ , является хорошим неводным растворителем. В чистом виде гидразин чрезвычайно опасен, т. к. взрывается при нагревании. В молекуле гидразина атомы азота связаны одинарной ковалентной связью:  $N—N$ .

По основным и восстановительным свойствам гидразин сходен с аммиаком, но его восстановительные свойства выражены сильнее: гидразин является очень сильным восстановителем (например, может восстанавливать ионы ртути до свободного состояния), а сам окисляется до свободного азота. Гидразин обычно используют как восстановитель в водном растворе, а также широко применяют как неводный растворитель.

**Гидроксиламин** ( $NH_2OH$ ) — соединение, которое можно рассматривать как промежуточное между гидразином и пероксидом водорода. Подобно этим веществам гидроксиламин обладает высокой реакционной способностью. В чистом виде он неустойчив, является сильным восстановителем, окисляется до  $N_2$ , а в реакциях с некоторыми реагентами — до  $N_2O$ ,  $NO_3^-$ .

### Основные понятия. Аммиак • Соли аммония

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Опишите особенности электронного и пространственного строения аммиака.
- ▲ 2. Подтвердите примерами наличие у аммиака восстановительных и основных свойств и докажите, что они обусловлены строением молекулы этого соединения.
- 3. Закончите уравнения реакций, укажите типы реакций, назовите продукты:
  - a)  $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow$
  - б)  $NH_3 + Br_2 \rightarrow$
  - в)  $Ca_3N_2 + H_2O \rightarrow$
  - г)  $Ca_3N_2 + H_2O \xrightarrow{t}$
  - д)  $NH_4NO_3 \xrightarrow{t}$
  - е)  $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t}$
- 4. Как можно разделить смесь газов, состоящую из аммиака и кислорода? Составьте уравнения соответствующих реакций.
- 5. Укажите характер среды в растворах солей:  $NH_4NO_3$ ;  $(NH_4)_2S$ ;  $Na_2SO_3$ . Напишите уравнения гидролиза этих солей в молекулярном и сокращённом ионном виде.
- 6. К 250 мл раствора с массовой долей хлорида аммония, равной 24% ( $\rho = 1,07\text{ г}/\text{см}^3$ ) прибавили 224 г раствора гидроксида натрия с массовой долей 25%. Раствор прокипятили для полного удаления аммиака, при этом испарилось 71,1 г воды. Вычислите массовые доли веществ, оставшихся в растворе.
- 7. Гидроксиламин восстанавливает ионы  $Cu^{2+}$  до свободного металла. Составьте полное и краткое ионно-электронные уравнения этой реакции.

## § 43. Кислородные соединения азота

?

Охарактеризуйте состав, физические и химические свойства оксидов азота.

Раскройте особенности строения и свойств азотистой кислоты и её солей — нитритов.

Охарактеризуйте азотную кислоту и её соли как электролиты и как окислители. С помощью уравнений реакций отразите основные свойства нитратов.

### Оксиды азота

Среди элементов VA-группы только азот образует пять оксидов с разной степенью окисления атома азота. В оксидах она принимает значения от +1 до +5. Они различаются по составу, строению, физическим и химическим свойствам (табл. 40). Первые два (степень окисления азота в них — +1 и +2) — несолеобразующие ( $N_2O$ ,  $NO$ ), остальные — солеобразующие кислотные оксиды. Три самых распространённых оксида азота —  $N_2O$  (оксид азота (I), зались азота, или веселящий газ),  $NO$  (оксид азота (II), или монооксид азота),  $NO_2$  (оксид азота (IV), или диоксид азота).

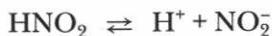
■ Оксиды азота — первичные загрязнители атмосферы. Они попадают в атмосферу при сгорании различных видов топлива в двигателях автомобилей, на электростанциях и в производстве. Соединяясь в воздухе с парами воды, оксиды азота образуют смесь азотной и азотистой кислот, выпадающих на почву в виде **кислотных дождей**. Также оксиды азота способствуют образованию в атмосфере **фотохимического смога**. Подробнее эти проблемы рассматриваются в главе 14.

### Азотистая кислота и её соли — нитриты

Азотистая кислота  $HNO_2$  — одна из двух оксокислот азота. Она существует только в разбавленных водных растворах, при нагревании кислота разлагается:



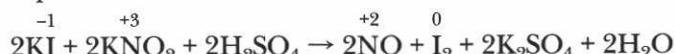
Азотистая кислота — слабый электролит ( $K_d = 4,0 \cdot 10^{-4}$ ):



$HNO_2$  взаимодействует с активными металлами, их оксидами и гидроксидами.

Соли азотистой кислоты — **нитриты**. Это бесцветные кристаллические вещества, ядовитые, хорошо растворимые в воде (кроме нитрита серебра). Азотистая кислота, как и нитриты, обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

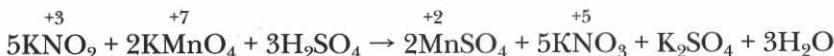
В реакциях с сильными восстановителями нитриты — **окислители**:



*Таблица 40. Краткая характеристика оксидов азота*

Оксид	Способы получения	Физические свойства	Химические свойства
N <sub>2</sub> O, оксид азота (I)	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{t}$ N <sub>2</sub> O + 2H <sub>2</sub> O	Бесцветный газ со слабым приятным запахом, растворим в воде, обладает наркотическим действием	Несолеобразующий оксид 2N <sub>2</sub> O $\xrightarrow{t}$ 2N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> С водой не взаимодействует
NO, оксид азота (II)	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> $\xrightleftharpoons{t}$ 2NO 3Cu + 8HNO <sub>3</sub> (разб.) $\rightarrow$ 2NO $\uparrow$ + + 3Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> O 4NH <sub>3</sub> + 5O <sub>2</sub> $\xrightarrow[t]{\text{кат.}}$ 4NO + 6H <sub>2</sub> O	Газ без цвета и запаха, малорастворим в воде, ядовит	Несолеобразующий оксид. Важное свойство – легко реагирует с O <sub>2</sub> : 2NO + O <sub>2</sub> = 2NO <sub>2</sub> С водой не взаимодействует
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , оксид азота (III)	NO <sub>2</sub> + NO $\rightarrow$ N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2HNO <sub>2</sub> $\rightarrow$ N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Тёмно-синяя жидкость, $t_{\text{кип}} = 4^{\circ}\text{C}$ , растворим в воде	Кислотный оксид, проявляет все свойства кислотных оксидов: N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ 2HNO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\xrightarrow{t}$ NO <sub>2</sub> + NO
NO <sub>2</sub> , оксид азота (IV)	Cu + 4HNO <sub>3</sub> (конц.) $\rightarrow$ 2NO <sub>2</sub> + + Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O 2Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\xrightarrow{t}$ 4NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + 2PbO 4HNO <sub>3</sub> $\xrightarrow{h\nu}$ NO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> 2NO + O <sub>2</sub> = 2NO <sub>2</sub>	Газ бурого цвета с характерным неприятным запахом, хорошо растворим в воде, ядовит, при низких температурах самопроизвольно превращается в бесцветный димер – N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Кислотный оксид 2NO <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (легко димеризуется) Реакция диспропорционирования: 2NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O $\xrightarrow[\text{на холод}]{} \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ 3NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O $\xrightarrow{t} 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 4NO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> = 4HNO <sub>3</sub> 2NO <sub>2</sub> + 2KOH = KNO <sub>3</sub> + KNO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O 4NO <sub>2</sub> + 4NaOH + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ 4NaNO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> O
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , оксид азота (V)	2NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> 2HNO <sub>3</sub> + P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\rightarrow$ 2HPO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Твёрдое вещество в виде белых кристаллов, неустойчивое и летучее, растворимое в воде	Кислотный оксид 2N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 4NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O = 2HNO <sub>3</sub>

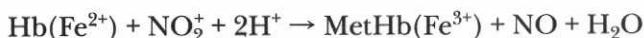
В реакциях с сильными окислителями нитриты – восстановители:



**Проблема.** В чём причина двойственного поведения  $\text{HNO}_2$  и нитритов в окислительно-восстановительных реакциях?

Нитриты – высокотоксичные соединения, губительно действующие на здоровье человека. Поэтому, несмотря на то, что нитриты – хорошие консерванты, их добавки в мясные и другие пищевые продукты запрещены.

■ Нитриты, попадая в организм человека, превращают гемоглобин ( $\text{Hb}$ ) в метгемоглобин ( $\text{MetHb}$ ), окисляя катионы железа  $\text{Fe}^{2+}$ , а сами восстанавливаются до  $\text{NO}$ :



Монооксид азота взаимодействует с гемоглобином, образуя устойчивый комплекс с гемоглобином – **нитрозогемоглобин** ( $\text{HbNO}$ ). Метгемоглобин и нитрозогемоглобин не способны переносить кислород. Это приводит к кислородному голоданию тканей, что опасно для жизни. Кроме того, присутствие нитрозогемоглобина и метгемоглобина усиливает свободнорадикальное окисление. В желудке нитриты образуют азотистую кислоту, которая, взаимодействуя с продуктами метаболизма, образует **нитрозоамины** ( $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$ ). Нитрозоамины – сильные канцерогены (вещества, способствующие образованию раковых клеток).

### Азотная кислота

? Повторите по учебнику химии для 9 класса материал о строении и свойствах азотной кислоты.

**Физические свойства азотной кислоты.** Азотная кислота  $\text{HNO}_3$  – бесцветная, летучая, неустойчивая, едкая жидкость с температурой кипения  $+86^\circ\text{C}$  и температурой замерзания  $-42^\circ\text{C}$ . Она является сильной кислотой и хорошим окислителем. В водном растворе азотная кислота – сильный электролит и тоже окислитель. Она, как и другие кислоты, реагирует с оксидами металлов, основаниями, солями более слабых кислот. Однако её реакции с металлами отличаются от аналогичных воздействий на металлы других кислот, т. к. окисление осуществляется за счёт высокоокисленного атома азота в молекуле или нитрат-ионе.

**Химические свойства азотной кислоты.** Как разбавленная, так и концентрированная азотная кислота является окислителем благодаря наличию в ней атома азота в степени окисления +5. Азотная кислота взаимодействует *практически со всеми металлами* (за исключением драгоценных). Как видно из таблицы 41, состав продуктов реакции с металлами зависит от концентрации азотной кислоты.

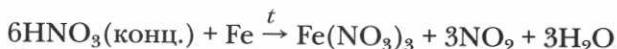
**Таблица 41.** Взаимодействие азотной кислоты с металлами

Азотная кислота	Ряд активности металлов	K, Ca, Na, Mg, Zn...	Sn, Pb, (H), Cu, Ag	Au, Pt
а) концентрированная		Преобладающий продукт N <sub>2</sub> O	Преобладающий продукт NO <sub>2</sub>	Не взаимодействуют
		Al, Fe, Co, Ni, Cr Без нагревания не взаимодействуют		
б) разбавленная		Преобладающий продукт NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	Преобладающий продукт NO	Не взаимодействуют

Концентрированная HNO<sub>3</sub> ( $\omega > 60\%$ ) при реакции с наиболее активными металлами восстанавливается до N<sub>2</sub>O, с менее активными металлами и неметаллами – до NO<sub>2</sub>.

**Задание.** Запишите уравнения реакций взаимодействия азотной кислоты (разбавленной и концентрированной) с металлами разной активности.

■ В обычных условиях с концентрированной HNO<sub>3</sub> не взаимодействуют Al, Cr и Fe вследствие их пассивирования (HNO<sub>3</sub> образует на их поверхности защитный слой оксида, который делает эти металлы пассивными к дальнейшему воздействию). Однако эти металлы вступают в реакцию с концентрированной азотной кислотой при нагревании:



Драгоценные металлы – Au, Pt, Ir – не взаимодействуют с HNO<sub>3</sub> любой концентрации вследствие очень слабых восстановительных свойств этих металлов.

**Разбавленная**  $\text{HNO}_3$  ( $\omega < 60\%$ ) при взаимодействии с активными металлами (стоят в ряду напряжений левее Al) восстанавливается до  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  или  $\text{NO}$ , а с менее активными металлами – до  $\text{NO}$ .



**Задание.** Составьте электронно-ионные уравнения этих реакций.

В действительности реакции взаимодействия азотной кислоты с металлами представляют собой более сложные процессы. В водном растворе азотной кислоты присутствуют два вида ионов-окислителей:  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Реакции с металлами идут преимущественно за счёт иона  $\text{NO}_3^-$  как более сильного окислителя. Кальций и магний реагируют с очень разбавленной азотной кислотой, вытесняя из неё водород.

Азотная кислота способна окислять некоторые катионы и анионы. Например, она окисляет иодид-ионы до свободного иода, а ионы  $\text{Fe}^{2+}$  – до  $\text{Fe}^{3+}$ . Сероводород и другие неорганические ковалентные соединения так же окисляются азотной кислотой.

**Задание.** Приведите примеры этих реакций и запишите их уравнения.

Азотная кислота широко применяется в качестве нитрующего реагента в органической химии. С этой целью используют смесь концентрированных азотной и серной кислот. Азотная кислота взаимодействует со многими органическими соединениями (бензолом, спиртами, фенолом и др.).

**Задание.** Вспомните, как осуществляются реакции нитрования бензола и фенола, и напишите соответствующие уравнения реакций. Какие ещё органические вещества взаимодействуют с азотной кислотой? Назовите их.

**Получение и применение азотной кислоты.** *Промышленное получение* азотной кислоты основано на использовании в качестве сырья аммиака и проходит в три стадии.

■ Рассмотрим химизм производства азотной кислоты.

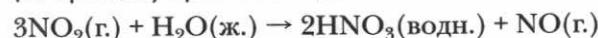
**1. Окисление аммиака.** Смесь аммиака с воздухом пропускают над поверхностью платино-родиевого катализатора, нагревшего до  $900^\circ\text{C}$ :



**2. Окисление NO до  $\text{NO}_2$ .** Газы, полученные на первой стадии, охлаждаются и смешиваются с воздухом, что ведет к окислению оксида азота (II) до оксида азота (IV):



**3. Гидратация  $\text{NO}_2$ .** Оксид азота (IV), полученный на второй стадии, растворяют в воде: его направляют в поглотительную башню, пропуская навстречу струям воды (по принципу противотока):



Получаемая на этой стадии  $\text{HNO}_3$  имеет концентрацию около 50%. Путем её дальнейшей перегонки получают 68%-й раствор. Большая часть получаемой кислоты (около 80%) идёт на получение ценнейшего удобрения — нитрата аммония, для чего кислоту нейтрализуют избытком водного раствора аммиака.

*Лабораторное получение азотной кислоты основано на вытеснении её из солей-нитратов серной кислотой.*

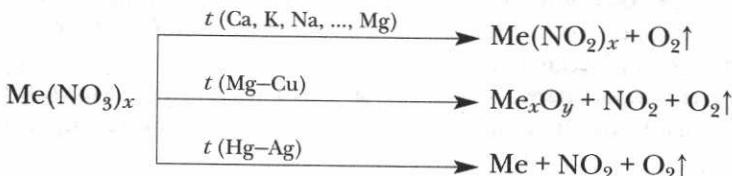


$\text{HNO}_3$  применяется в производстве пластмасс, лекарственных препаратов, азотных удобрений и взрывчатых веществ (нитроглицерина, тринитротолуола, нитроцеллюлозы).

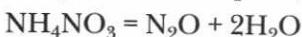
### Соли азотной кислоты — нитраты

**Задание.** Рассмотрите образцы нитратов и сопоставьте их формулы с таблицей растворимости. Какие выводы можно сделать об их растворении в воде? В какие химические реакции вступают нитраты?

Нитраты — бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, сильные электролиты. Особенностью нитратов является их разложение при нагревании и его характер. Этот процесс является окислительно-восстановительным. В результате термического разложения нитратов металлов разной активности образуются различные продукты.



Нитрат аммония разлагается без твёрдого остатка:

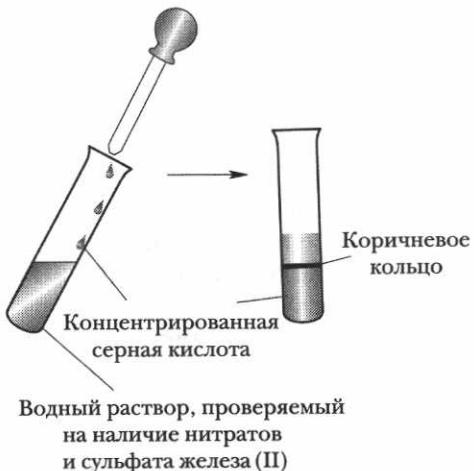


■ В организме человека нитраты восстанавливаются до нитритов, которые взаимодействуют с гемоглобином (см. выше). Поэтому накопление нитратов в почве, а затем в сельскохозяйственных продуктах вследствие избыточного внесения азотных удобрений небезопасно для здоровья. Вот почему важно владеть методом аналитического обнаружения нитратов. Обратимся к демонстрационному опыту.



**Демонстрационный опыт. Реакция бурого кольца (коричневая кольцевая проба на нитраты).** Нитрат калия  $\text{KNO}_3$  растворим в воде и прильём раствора в пробирку, наполненную на четверть раствор-

ром сульфата железа(II)  $\text{FeSO}_4$ . Затем осторожно, по каплям, добавим в пробирку концентрированную серную кислоту так, чтобы, стекая по стенке пробирки, она образовала два слоя жидкости. Нитрат калия реагирует с серной кислотой, образуя азотную кислоту  $\text{HNO}_3$ , которая взаимодействует с  $\text{FeSO}_4$ , образуя комплекс  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ , что приводит к появлению коричневого (бурого) кольца между двумя слоями жидкости в пробирке (рис. 54).



**Рис. 54.** Коричневая кольцевая проба на нитраты

**Применение нитратов.** Нитраты аммония, калия, кальция, натрия входят в состав удобрений. Мировое производство азотных удобрений составляет более 54 млн тонн в год. Нитраты бария и стронция используют в пиротехнике для получения цветных огней. Нитраты алюминия, железа и хрома используют в текстильной промышленности как проправы при крашении тканей. Нитраты ртути, серебра и висмута применяют в медицинских целях.

**Основные понятия.** Оксиды азота • Азотистая и азотная кислоты  
 • Нитриты и нитраты

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Дайте общую характеристику оксидов азота.
- 2. Укажите степень окисления и валентность азота в следующих соединениях:  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ . Каков механизм образования связей в этих веществах? Напишите графические формулы этих соединений.
- 3. Расставьте коэффициенты и укажите окислитель и восстановитель в следующих уравнениях реакций:

- а)  $\text{NaNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 б)  $\text{KNO}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4. Напишите в молекулярном виде и (если это возможно) в сокращённом ионном виде уравнения следующих реакций и укажите условия их протекания:
- а)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$   
 б)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t} \dots$   
 в)  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$   
 г)  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \dots$   
 д)  $2\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$   
 е)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
5. Через 36,7 мл раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% ( $\rho = 1,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ) пропустили газ, полученный при взаимодействии 10 г меди с 50 мл раствора  $\text{HNO}_3$  с массовой долей 81% ( $\rho = 1,45 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
6. В трёх пробирках находятся концентрированные растворы кислот:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Как с помощью одного реагента определить содержимое каждой пробирки?
7. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (укажите условия и закономерности протекания реакций):
- $$\text{N}^0 \rightarrow \text{N}^{-3} \rightarrow \text{N}^{+2} \rightarrow \text{N}^{+4} \rightarrow \text{N}^{+5}$$
- \* 8. Предложите собственные проекты исследования нитритов и нитратов, их химических и биологических свойств, а также способы обнаружения этих веществ в почве и некоторых продуктах питания.

## § 44. Общая характеристика фосфора и его соединений

**?** Повторите из учебника химии 9 класса материал о фосфоре и его соединениях.

Опишите положение фосфора в периодической системе, а также строение его атома.

Что вам известно об аллотропии фосфора?

Какие химические реакции характерны для фосфора?

Охарактеризуйте важнейшие соединения фосфора.

### Фосфор — элемент

Фосфор — это элемент VA-группы, неметалл, входящий в семейство *p*-элементов, ближайший аналог азота, имеющий электронную конфигурацию внеш-

него энергетического уровня  $3s^23p^3$ . Возможные степени окисления фосфора: +5( $P_2O_5$ ,  $HPO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $Na_3PO_4$ ), +3( $P_2O_3$ ,  $H_3PO_3$ ,  $Na_2HPO_3$ ), +1( $H_3PO_2$ ,  $NaH_2PO_2$ ), 0( $P_4$ , P(красный)), -3( $PH_3$ ,  $Ca_3P_2$ ). Наиболее устойчивы соединения со степенью окисления фосфора +5.

Относительная электроотрицательность фосфора значительно ниже, чем у галогенов, кислорода, азота. В связи с этим неметаллические свойства у фосфора выражены слабее, чем у этих элементов, и восстановительная активность преобладает над окислительной.

Фосфор – достаточно распространённый на Земле элемент, но в свободном состоянии в природе не встречается. Он входит в состав фосфоритов и апатитов, содержащих соединение  $Ca_3(PO_4)_2$ . Главным источником получения фосфора служат апатиты, залежи которых находятся в западной части США (Флорида), в Северной Африке, в России (Кольский полуостров) и других частях света. Фосфор – это органогенный элемент, и он входит в состав всех живых организмов, а фосфат-ион – важнейший компонент нукleinовых кислот.

### **Фосфор – простое вещество**

Как простое вещество фосфор представлен тремя основными аллотропными модификациями: белым, красным и чёрным фосфором (табл. 42).

**Таблица 42. Особенности аллотропных модификаций фосфора**

Аллотропные модификации	Кристаллическая решётка	Физические свойства	Получение
1	2	3	4
Белый фосфор	Молекулярная	В чистом виде – бесцветный, прозрачный, твёрдый, ядовитый, $\rho = 820 \text{ кг/m}^3$ , $t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$ . В обычных условиях легко испаряется, нерастворим в воде, растворяется в органических растворителях, светится в темноте	$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow[t]{t} 2P + 5CO + 3CaSiO_3$
Красный фосфор	Атомная	Порошок красно-бурового цвета, $\rho = 2200 \text{ кг/m}^3$ , $t_{\text{пл}} = 600^\circ\text{C}$ , не светится в темноте, не ядовит, не растворяется в воде и сероуглероде, возгоняется при сильном нагревании и, охлаждаясь, превращается в белый фосфор	Длительное нагревание белого фосфора без доступа воздуха при $300^\circ\text{C}$ : $P(\text{белый}) \xrightarrow[t]{t} P(\text{красный})$

1	2	3	4
Чёрный фосфор	Атомная	Похож на графит, жирный на ощупь, электро- и теплопроводный, $t_{пл} = 100^{\circ}\text{C}$ , нерастворимый в воде, негорючий	Длительное нагревание белого фосфора без доступа воздуха при $200^{\circ}\text{C}$ под очень высоким давлением: $\text{P(белый)} \xrightarrow{t, p} \text{P(чёрный)}$

**Проблема.** К какому типу реакций можно отнести аллотропные превращения фосфора? Приведите ваши гипотезы и догадки.

В отличие от молекулярного азота фосфор химически активен. Как простое вещество он участвует в окислительно-восстановительных реакциях, выступает в них и как восстановитель, и как окислитель (табл. 43).

?

Почему фосфору присущи окислительно-восстановительные реакции?

**Таблица 43. Химические свойства фосфора**

Реагенты	Уравнения реакций	Примечание
Неметаллы	$4\text{P} + 5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_5$ $4\text{P} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{P}_2\text{O}_3$ $2\text{P} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_5$ $2\text{P} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{PCl}_3$	<b>Фосфор – восстановитель</b> При недостатке окислителя образуются соединения со степенью окисления фосфора +3
Концентрированная серная и азотная кислоты, хлорат калия	$\text{P} + 5\text{HNO}_3(\text{конц.}) = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{P} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $6\text{P} + 5\text{KClO}_3 = 3\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{KCl}$	<b>Фосфор – восстановитель</b> С другими кислотами не взаимодействует
Щёлочи	$4\text{P} + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{PH}_3 \uparrow + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$	Реакция диспропорционирования
Металлы (почти все)	$2\text{P} + 3\text{Ca} = \text{Ca}_3\text{P}_2$	<b>Фосфор – окислитель</b>

Фосфор как восстановитель реагирует со многими металлами, неметаллами и кислотами-окислителями. При нагревании белый и красный фосфор вступают в окислительно-восстановительные реакции диспропорционирования

ния с водой и щёлочью. Фосфор как окислитель взаимодействует с некоторыми более электроположительными неметаллами, например с мышьяком и кремнием. Непосредственно с водородом фосфор не взаимодействует.

**Применение и получение фосфора.** Основная часть производимого в мире фосфора идёт на получение фосфорных ангидрида, кислоты и удобрений. Он применяется в изготовлении сплавов, в органическом синтезе. Красный фосфор используется для производства спичек (рис. 55).



Рис. 55. Спички

■ Первые спички были изобретены в начале XIX в. Современные спички появились в Швеции в 1855 г. Спичечная головка состоит из бертолетовой соли, серы, примесей сульфидов металлов, стеклянного порошка и клея. Шкурка спичечного коробка накрахмалана смесью красного фосфора, толчёного стекла и клея с добавками  $MnO_2$ .

### Водородные соединения фосфора

**Фосфин, или гидрид фосфора**  $PH_3$ , — водородное соединение со степенью окисления фосфора -3. Фосфин представляет собой бесцветный газ с чесночным запахом, малорастворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях. **Фосфин очень ядовит**, его использовали в Первую мировую войну в качестве боевого отравляющего вещества.

**Проблема.** Как объяснить, что жидкий фосфин, имея более высокую  $M_r$ , чем у амиака, отличается более низкой температурой кипения?

■ В отличие от амиака, синтез которого возможен непосредственно из азота воздуха и водорода, фосфин получают косвенным путём, например:

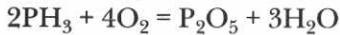
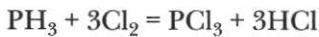


По химическим свойствам фосфин напоминает амиак, проявляя, как и он, основные свойства, но менее выраженные.

Фосфин способен к *реакции присоединения*. Его электронодонорные, т. е. основные, свойства проявляются только при взаимодействии с сильными кислотами ( $HClO_4$ ,  $HCl$ ,  $HI$ ):

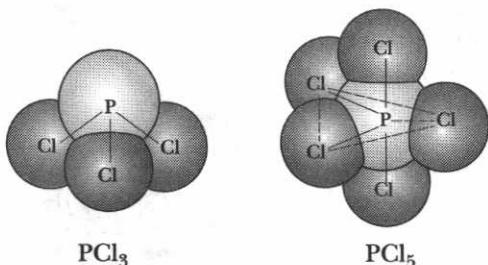


Однако свойства фосфина как восстановителя выражены сильнее по сравнению с амиаком:



■ При реакциях фосфина с кислотами образуются соли, содержащие катион **фосфония** ( $PH_4^+$ ). В воде соли фосфония полностью гидролизуются.

Другим водородным соединением является **дифосфин** ( $P_2H_4$ ), в котором степень



**Рис. 56.** Модели молекул трихлорида и пентахлорида фосфора

окисления атома фосфора составляет  $-2$ . Дифосфин — это легко самовозгорающееся вещество.

Другими широко распространёнными и имеющими большое практическое значение соединениями фосфора, в которых он проявляет отрицательную степень окисления, являются **галогениды**. Фосфор образует целый ряд соединений с галогенами:  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PI}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ . Преимущественно это три- и пентагалогениды:  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$  (рис. 56).

Полярность связей в молекулах галогенидов фосфора уменьшается в ряду  $\text{P—F} \rightarrow \text{P—Cl} \rightarrow \text{P—Br} \rightarrow \text{P—I}$ , что согласуется с их значениями электроотрицательности. Галогениды фосфора легко гидролизуются при взаимодействии с водой. Поэтому большинство их выделяет на воздухе, реагируя с парами воды. В избытке воды реакции гидролиза приводят к образованию соответствующей кислородсодержащей кислоты и галогеноводорода:



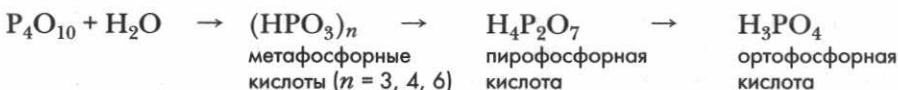
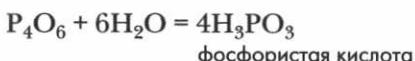
### Кислородные соединения фосфора

Важнейшими кислородными соединениями фосфора являются его оксиды и соответствующие им кислоты. В них фосфор имеет степени окисления  $+3$  ( $\text{P}_2\text{O}_3$ ) и  $+5$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Фосфор образует ряд оксокислот:  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{HPO}_3)_n$ .

**Оксид фосфора(V)**  $\text{P}_2\text{O}_5$  (димер —  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) является ангидридом **ортофосфорной кислоты**  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Оксид фосфора(V) имеет большое сродство к воде и поэтому широко используется как обезвоживающее средство, способное удалять даже химически связанную воду. **Оксид фосфора(III)**  $\text{P}_2\text{O}_3$  (димер —  $\text{P}_4\text{O}_6$ ) является ангидридом двухосновной **фосфористой кислоты**  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Химические свойства оксидов фосфора общие для кислотных оксидов, например они легко взаимодействуют с водой, образуя соответствующие кислоты:  $\text{HPO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

■ Гидратация оксидов фосфора протекает в несколько стадий с образованием полимерных кислот фосфора:



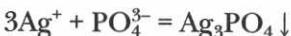
Оксиды фосфора – типичные кислотные оксиды.

**Задание.** Запишите уравнения реакций, подтверждающих кислотные свойства  $P_2O_5$  и укажите их типы.

Важнейшей из оксокислот фосфора является **ортогофосфорная кислота** ( $H_3PO_4$ ) – бесцветное кристаллическое вещество, растворимое в воде и являющееся электролитом средней силы. В отличие от азотной кислоты  $H_3PO_4$  не является окислителем.

**Задание.** Приведите примеры реакций, характеризующих химические свойства ортофосфорной кислоты, и запишите соответствующие уравнения в ионной форме.

В реакциях с металлами, основными оксидами, основаниями и солями ортофосфорная кислота образует соли – **фосфаты**. Качественной реакцией на фосфат-анион является взаимодействие с нитратом серебра  $AgNO_3$ :



В результате реакции образуется осадок жёлтого цвета.

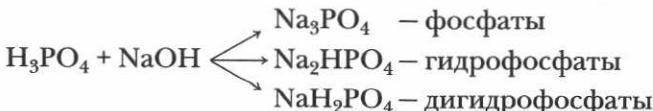
■ Оксокислоты фосфора –  $H_3PO_2$  (фосфорноватистая),  $H_3PO_3$  (фосфористая) и  $H_4P_2O_7$  (пирофосфорная кислота) – представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в воде. Их водные растворы являются электролитами средней силы. Полиметафосфорные кислоты –  $(HPO_3)_n$  – имеют вид стекловидной белой массы. Их также относят к кислотам средней силы.

Соединения фосфора, в которых его атом находится в промежуточной степени окисления, участвуют в окислительно-восстановительных реакциях. Так,  $P_4O_6$ , фосфористая кислота,  $H_3PO_3$  и её соли (**фосфиты**) – **сильные восстановители**. На воздухе они медленно окисляются, переходя в ортофосфорную кислоту  $H_3PO_4$  и её производные.

**Задание.** Приведите примеры реакций, подтверждающих окислительные свойства  $H_3PO_3$ , и напишите их уравнения.

### Соли ортофосфорной кислоты

Ортофосфорная кислота, являясь трёхосновной, образует три ряда солей:



Большинство *средних солей* ортофосфорной кислоты нерастворимы в воде (за исключением фосфатов щелочных металлов и аммония, см. таблицу растворимости солей). Многие *кислые соли* фосфорной кислоты хорошо растворяются в воде, при этом гидролизуются.

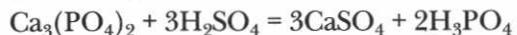
**Задание.** Запишите уравнения гидролиза растворимых солей ортофосфорной кислоты. Укажите характер среды в растворе.

Для фосфатов, в отличие от нитратов, не характерны окислительные свойства, несмотря на то что фосфор находится в высшей степени окисления. Этому способствует симметричная тетраэдрическая структура иона  $\text{PO}_4^{3-}$ .

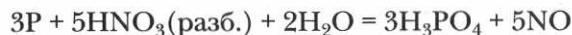
**Применение и получение ортофосфорной кислоты и фосфатов.** Фосфорная кислота и её соли находят широкое применение в производстве синтетических моющих средств и удобрений.

■ Типичный состав синтетического моющего средства (СМС): 47% — фосфат (часто в форме триполифосфата натрия —  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), 16% — отбеливатели, парфюмерные вещества и абразивы, 13% — линейный поверхностно-активный алкилсульфонат.

*В промышленности* ортофосфорную кислоту получают при обработке природных фосфатов серной кислотой:



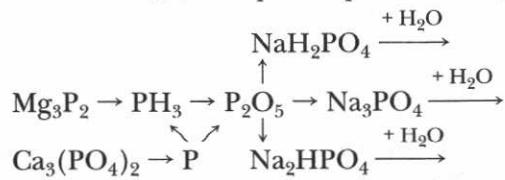
*В лаборатории* ортофосфорную кислоту получают путём окисления фосфора разбавленной азотной кислотой:



**Основные понятия.** Фосфор • Фосфин • Оксиды фосфора • Фосфорные кислоты • Ортофосфаты

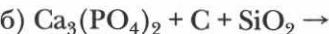
### Вопросы и задания

- ▲ 1. Определите степень окисления фосфора в соединениях:  $\text{PH}_3$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{P}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ;  $\text{PH}_4\text{I}$ ;  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{P}_2\text{O}_3$ .
- 2. Какие из нижеперечисленных веществ в водном растворе будут вызывать изменение окраски индикатора фенолфталеина: фосфат калия, хлорид натрия, дигидрофосфат натрия, нитрит натрия, гидрофосфат натрия, фосфат кальция? Напишите ионные и молекулярные уравнения процессов, протекающих в водных растворах солей.
- 3. Напишите уравнения реакций в молекулярном и (где возможно) ионном виде, которые отражают следующие превращения:



Назовите вещества, укажите типы реакций.

- 4. Закончите уравнения и подберите коэффициенты методом электронного баланса:
  - $\text{PH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$



- 5. Фосфор, количественно выделенный из 31 г фосфата кальция, окислен в атмосфере кислорода. Полученное вещество растворено в 200 мл 1,5 М раствора гидроксида калия. Какие вещества и в каких количествах содержатся в полученном растворе?
- \* 6. Предложите проект сравнительного исследования строения и свойств фосфина и амиака. Объясните причины их сходства и различия.
- \* 7. Используя разные источники информации, в том числе Интернет, подготовьте сообщение о современных технологических схемах переработки апатитов в фосфорные удобрения.

## Практическая работа № 4

### Распознавание азотных, калийных и фосфорных удобрений

**Цель работы:** знакомство с минеральными удобрениями и освоение способов их распознавания.

#### Ход работы

**Опыт 1.** Рассмотрите выданные вам склянки с образцами удобрений и опишите внешний вид образцов.

**Опыт 2.** Исследуйте сравнительную растворимость выданных вам образцов азотных, калийных и фосфорных удобрений. Для этого насыпьте в каждую из пробирок по  $\frac{1}{4}$  ложечки удобрений, прилейте дистilledированной воды и перемешайте палочкой. Опишите то, что наблюдаете.

**Опыт 3.** Возьмите керамическую плитку, поставьте на неё спиртовку и зажгите. Внесите на кончике шпателя в пламя спиртовки небольшое количество каждого из удобрений. Что вы наблюдаете? Результаты наблюдений занесите в таблицу.

#### Характеристики образцов удобрений

Название, состав	Внешний вид	Растворимость в воде	Окрашивание пламени	Выводы

**Опыт 4. Решение экспериментальной задачи.** В пробирках с номерами находятся образцы нитрата калия, амиачной селитры и суперфосфата. Идентифицируйте вещества (алгоритм и таблица для распознавания минеральных удобрений помещены в учебнике химии для 9 класса).

Составьте отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите: номер проприки, внешний вид удобрения, его растворимость в воде, последовательность ваших действий, уравнения реакций и наблюдения.

Запишите результаты проделанного эксперимента.

## § 45. Общая характеристика элементов IVA-группы. Особая роль углерода и кремния в живой и неживой природе

? Какие элементы составляют IVA-группу?

Какова конфигурация внешнего электронного слоя в атомах элементов данной подгруппы, находящихся в основном и в возбуждённом состоянии? Каковы валентные возможности и характерные степени окисления элементов IVA-группы? Приведите примеры.

Каков характер оксидов и гидроксидов элементов IVA-группы?

Какие водородные соединения образуют элементы IVA-группы?

*Обобщим и систематизируем знания об элементах IV группы периодической системы. В IV группу входят р-элементы (IVA-группа) и d-элементы (IVB-группа). IVA-группу образуют элементы углерод, кремний, германий, олово и свинец (табл. 44).*

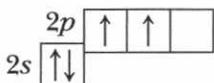
Как и в других главных подгруппах, в IVA-группе с возрастанием порядкового номера элемента увеличиваются размеры атомов, ослабевают неметаллические и усиливаются металлические свойства. Углерод и кремний являются неметаллами, а германий, олово и свинец — металлами.

**Таблица 44. Сравнительная характеристика р-элементов IVA-группы**

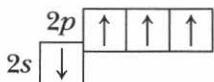
Характеристика	C	Si	Ge	Sn	Pb
1	2	3	4	5	6
Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
Энергия ионизации, кДж/моль	1086,2	786,5	762,1	708,6	715,5
Сродство атомов к электрону, эВ	1,27	1,84	1,74	—	—
Относительная электроотрицательность	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Радиус атома, нм	0,077	0,134	0,139	0,158	0,175

1	2	3	4	5	6
Радиус иона, $\frac{X^{2+}}{X^{4+}}$ нм	-	$\frac{-}{0,139}$	$\frac{0,065}{0,044}$	$\frac{0,102}{0,067}$	$\frac{0,126}{0,076}$
Степени окисления	-4, +2, +4	-4, +2, +4	-4, +2, +4	+2, +4	+2, +4
Содержание в организме человека, % от массы	21,15	$1 \cdot 10^{-3}$		$1 \cdot 10^{-6}$	
Содержание в земной коре, % от массы	0,35	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Поскольку в атомах элементов IVA-группы электронная конфигурация внешнего энергетического уровня  $-ns^2np^2$ , элементы проявляют валентность II.



При возбуждении атомов один s-электрон переходит на p-подуровень и все четыре электрона внешнего уровня  $-ns^1np^3$  становятся неспаренными:

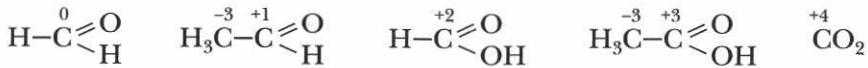


Максимальная валентность элементов IVA-группы – IV.

Углерод и кремний, являясь неметаллами, в различных соединениях проявляют как положительные, так и отрицательные степени окисления.

**Задание.** Определите степени окисления углерода и кремния в следующих соединениях:  $C_2F_2$ ,  $CO$ ,  $SiO$ ,  $C_2F_6$ ,  $CO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SiH_4$ ,  $CaC_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $Mg_2Si$ .

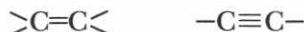
**Проблема.** Степени окисления углерода находятся в интервале от -4 до +4. Чем объяснить такое разнообразие его степеней окисления, особенно ярко проявляющихся в органических веществах, формулы которых приведены ниже?



■ Германий, олово и свинец во всех соединениях проявляют только положительные степени окисления. В ряду от углерода до свинца повышается устойчивость степени окисления +2 по сравнению со степенью окисления +4. Так, если для германия наиболее характерна степень окисления +4 (подобно углероду и кремнию), то для свинца – +2.

В соединениях олова возможности проявления той или иной степени окисления приблизительно равны, хотя соединения олова (IV) более устойчивы.

Характерной чертой углерода является его способность к образованию цепей – *кетенации*: атомы, соединяясь друг с другом, образуют линейные, разветвлённые, циклические цепи. Аналогичные цепи кремния не так устойчивы. Кроме одинарных связей, между атомами углерода образуются двойные и тройные связи:



Благодаря уникальной способности атомов углерода соединяться между собой прочными ковалентными связями образуется огромное количество разнообразных органических соединений.

Элементы подгруппы углерода образуют летучие водородные соединения с общей формулой  $\text{XH}_4$ . Метан ( $\text{CH}_4$ ) является устойчивым, силан ( $\text{SiH}_4$ ) малоустойчив и самовоспламеняется на воздухе. Ещё менее устойчивы гидриды германия, олова и свинца. Атомы элементов IVA-группы образуют оксиды типа  $\text{XO}$  и  $\text{XO}_2$  и соответствующие гидроксиды разнообразного характера. Свойства оксидов представлены в таблице 45.

**Таблица 45. Оксиды и гидроксиды элементов IVA-группы**

Углерод	Кремний	Германий	Олово	Свинец
CO несолеобразу- ющий оксид	SiO несолеобразу- ющий оксид	GeO амфотерный оксид	SnO амфотерный оксид с преоб- ладанием основных свойств	PbO амфотерный оксид с преоб- ладанием основных свойств
CO <sub>2</sub> кислотный оксид	SiO <sub>2</sub> кислотный оксид	GeO <sub>2</sub> амфотерный оксид	SnO <sub>2</sub> амфотерный оксид с преоб- ладанием кислотных свойств	PbO <sub>2</sub> амфотерный оксид с преоб- ладанием кислотных свойств
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> слабая нестойкая кислота	H <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O) слабая кислота, имеющая полимерную структур	Ge(OH) <sub>4</sub> амфотерный гидроксид с преобладани- ем кислотных свойств	Sn(OH) <sub>4</sub> амфотерный гидроксид с преоблада- нием кислотных свойств	Не существует

Углерод, являясь обязательным элементом любого органического соединения, весьма распространён в биосфере. Кремний — один из самых распространённых элементов земной коры: на долю свободного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) приходится приблизительно 12 % от массы земной коры, на долю кремния и кислорода в составе горных пород — около 43 %. Таким образом, земная кора более чем наполовину состоит из элементов кремния и кислорода.

■ Германий — рассеянный элемент, образование рудных скоплений для него не характерно. В основном он сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях. Основной минерал олова — кассiterит, или оловянный камень ( $\text{SnO}_2$ ), свинца — галенит, или свинцовый блеск ( $\text{PbS}$ ). Свинец как конечный продукт радиоактивного распада  $\text{U}$  и  $\text{Th}$  содержится в урановых и ториевых минералах. Германий имеет серовато-белый, олово — серебристо-белый, свинец — синевато-белый цвет. Характеристика простых веществ, образованных углеродом и кремнием, изложена в последующих параграфах. Твёрдость и хрупкость металлов в ряду  $\text{Ge-Sn-Pb}$  заметно уменьшается: германий твёрд и хрупок, свинец царапается ногтем и прокатывается в листы, олово занимает промежуточное положение. Электрическая проводимость германия составляет тысячную долю от электрической проводимости ртути, у олова она в 8 раз больше, чем у ртути, а у свинца — в 5 раз больше. Плотность рассматриваемых металлов возрастает от германия к свинцу.

Олово в свободном виде известно в трёх аллотропных модификациях (аналогия с углеродом). Кроме обычного белого олова ( $\beta$ -модификация,  $\rho = 7,3 \text{ г}/\text{см}^3$ ), существует серое олово ( $\alpha$ -модификация,  $\rho = 6,75 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Серое олово устойчиво при температурах ниже  $13,2^\circ\text{C}$ , а белое — при температурах выше  $13,2^\circ\text{C}$ . При охлаждении ниже  $13,2^\circ\text{C}$  белое олово превращается в серое. При нагревании выше  $13,2^\circ\text{C}$  серое олово снова превращается в белое. Если нагреть белое олово выше  $161^\circ\text{C}$ , образуется  $\gamma$ -форма (третья модификация олова).

Ни одна из групп периодической системы не сравнится по значимости своих элементов с IV группой: углерод — основа живой природы; кремний — основа неживой природы; германий — основа полупроводниковых материалов; титан — основа уникальных конструкционных материалов.

### Основные понятия. Элементы IVA-группы • Оксиды • Гидроксиды

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Какова закономерность в изменениях радиусов атомов, значений энергии ионизации, электроотрицательности у элементов IVA-группы?
- ▲ 2. Составьте электронные и графические формулы атомов углерода и кремния, укажите характерные степени окисления, объясните валентные возможности. Приведите примеры соответствующих соединений.
- 3. В какую сторону сместится равновесие в системе:  
$$2\text{C(тв.)} + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{CO(г.)} \quad \Delta H < 0$$

- а) при повышении температуры;  
 б) при уменьшении концентрации оксида углерода (II);  
 в) при увеличении концентрации кислорода?
- \* 4. Проведите сравнительный анализ свойств элементов подгрупп углерода и азота и соединений этих элементов. Результат работы оформите в виде таблицы.

## § 46. Углерод. Неорганические соединения углерода

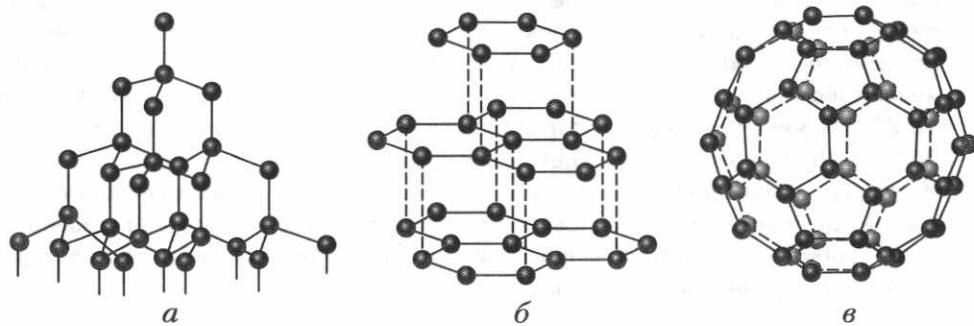
**?** Повторите материал об углероде из учебника химии для 9 класса.

Дайте характеристику углерода как элемента.

Чем различаются графит и алмаз?

Как доказать, что графит и алмаз — это аллотропные модификации одного элемента?

Углерод образует несколько простых веществ, которые являются его аллотропными модификациями. Это — алмаз и графит, карбин и фуллерен (рис. 57). Уголь и сажу можно рассматривать как аморфные разновидности графита.



**Рис. 57.** Расположение атомов углерода в кристаллах:  
 а — алмаза; б — графита; в — фуллерена

Причина различий физических свойств графита и алмаза обусловлена различным строением кристаллической решётки.

■ Уточним и углубим знания об аллотропных модификациях углерода. В кристалле **алмаза** каждый атом углерода (исключая те, которые находятся на поверхности кристалла) образует четыре равноценные прочные σ-связи с соседними атомами углерода (рис. 57, а). Эти связи направлены от центра к вершинам тетраэдра (как в молекуле  $\text{CH}_4$ ), что соответствует  $sp^3$ -гибридному состоянию углеродного атома. Таким образом, в кристалле алмаза каждый атом углерода окружён четырьмя такими же

атомами, располагающимися в вершинах тетраэдров. Симметричность и прочность C—C связей в кристалле алмаза обуславливает исключительную прочность и отсутствие электрической проводимости.

В кристалле **графита** каждый атом углерода находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и образует с соседними атомами углерода три прочные равноценные  $\sigma$ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120°. В результате образуется слой, состоящий из плоских шестичленных колец (рис. 57, б). Каждый атом углерода имеет один неспаренный электрон на негибридизованной  $p$ -орбитали, перпендикулярной плоскости сетки. Эти электроны образуют общую систему  $\pi$ -связей.

Слои расположены один относительно другого таким образом, что атом углерода одного слоя находится над центром шестиугольника другого слоя. Соединение слоёв осуществляется за счёт относительно слабых межмолекулярных сил. Длина связи C—C внутри слоя составляет 0,142 нм, расстояние между слоями – 0,335 нм, т. е. в 2,5 раза больше, и связи между слоями гораздо менее прочные, чем связи атомов внутри слоя. Это обуславливает свойства графита: он мягок, легко расслаивается, имеет серый цвет и металлический блеск, электропроводен и химически более активен, чем алмаз.

■ **Карбин** — аллотропная модификация углерода, в которой атомы углерода находятся в состоянии  $sp$ -гибридизации и образуют линейные цепи типа  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$  ( $\alpha$ -карбин, полинин) и  $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$  ( $\beta$ -карбин, полиен). Расстояние между отдельными цепями меньше, чем между слоями графита, за счёт более сильного межмолекулярного взаимодействия. Карбин представляет собой чёрный порошок, является полупроводником. Химически он более активен, чем графит. Карбин синтезирован в начале 60-х гг. XX в., позже был обнаружен в некоторых метеоритах. **Фуллерен** — аллотропная модификация углерода, образованная молекулами  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  или  $\text{C}_{84}$ . На сферической поверхности молекулы  $\text{C}_{60}$  (рис. 57, в) атомы углерода располагаются в вершинах 20 правильных шестиугольников и 12 правильных пятиугольников. Все фуллерены представляют собой замкнутые структуры, состоящие из атомов углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Электроны негибридизованных  $\pi$ -связей делокализованы, как в ароматических соединениях. Кристаллы фуллерена относятся к молекулярному типу. Сравнительное описание перечисленных модификаций углерода представлено в таблице 46.

Иногда в отдельную аллотропную модификацию выделяют **аморфный углерод**, представителями которого являются кокс, сажа и древесный уголь. Из древесного угля путём его обработки перегретым паром при высокой температуре получают **активированный уголь**, который обладает высокими адсорбционными свойствами и применяется в противогазах, а также в качестве лекарственного средства при отравлениях, аллергии, скоплении газов в пищеварительном тракте.

Очевидно, что структура обуславливает свойства веществ, а свойства — их применение.

**Таблица 46. Характеристика аллотропных модификаций углерода**

Форма	Строение	Физические свойства	Области применения
Алмаз	Атомы С – в состоянии $sp^3$ -гибридизации, все связи С–С одинаковые	Бесцветный, прозрачный, очень твёрдый, не проводит электрический ток, термоустойчив, $t_{пл} = 3500$ °С, сильно преломляет свет	Обработка твёрдых материалов, резка стекла, буровые работы, ювелирное дело
Графит	Атомы С – в состоянии $sp^2$ -гибридизации, образуют три равноценные связи С–С в плоском слое шестиугольника. Негибридизованные $p$ -орбитали участвуют в образовании делокализованной $\pi$ -связи; углеродные плоские слои соединены слабыми межмолекулярными силами	Тёмно-серый, слоистый, непрозрачный, с металлическим блеском, проводит электрический ток и тепло. Электропроводен за счёт $\pi$ -связей только в направлении, перпендикулярном слоям атомов, термоустойчив, мягок	Изготовление электродов, тиглей для плавки металлов, производство карандашей
Карбин	Атомы С – в состоянии $sp$ -гибридизации, образуют цепи вида $-C\equiv C-C\equiv C-$ и $=C=C=C=C=$	Чёрный, порошкообразный, менее плотный, чем графит, полупроводник	В качестве материала для сверхпрочных волокон и полупроводника
Фуллерен	Синтетическое вещество молекулярного типа, в узлах решётки находятся молекулы $C_{60}$ , $C_{70}$ и др. – замкнутые сферические структуры с $sp^2$ -гибридизацией орбиталей. Негибридизованные $p$ -орбитали образуют делокализованные $\pi$ -связи	Кристаллы молекулярного типа; $C_{60}$ возгоняется при 800 °С	Плёнка из $C_{70}$ – эффективный катализатор; в перспективе – в фармакологии для создания биологически активных веществ нового поколения; для синтеза ароматических соединений

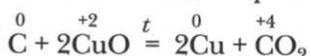
Аллотропные модификации углерода различаются по реакционной способности. Алмаз и графит довольно инертны, устойчивы к действию кислот и щелочей, что позволяет, например, из графита изготавливать тигли, электроды и т. д. Более высокой реакционной способностью обладают уголь и сажа.

**Проблема.** Почему углерод может быть и окислителем, и восстановителем в окислительно-восстановительных реакциях?

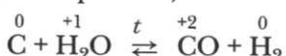
Для простых веществ, образованных углеродом, характерна *окислительно-восстановительная двойственность*. По отношению к большинству неметаллов простые вещества углерода выступают в роли *восстановителя*.

При нагревании до 600–700 °C уголь (разновидность графита) *сгорает в кислороде* или на воздухе с образованием оксида углерода(IV), а при температуре выше 1000 °C образуется оксид углерода(II). Углерод реагирует со фтором (с другими галогенами непосредственно не реагирует ни уголь, ни любая другая аллотропная модификация углерода). При температуре около 700–800 °C уголь взаимодействует с серой с образованием сероуглерода.

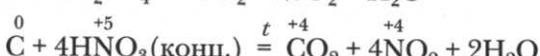
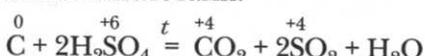
Уголь является хорошим *восстановителем* и по отношению ко многим *сложным веществам*. С помощью угля можно восстанавливать некоторые металлы из их оксидов при нагревании (*карботермия*):



Уголь взаимодействует с *водяным паром* при температуре 800–1000 °C (реакция обратима):



При нагревании уголь взаимодействует с концентрированными серной и азотной кислотами:



**Задание.** Запишите схемы электронного баланса для этих реакций.

Уголь может выступать и в роли *окислителя*, обычно по отношению к металлам и водороду. С *водородом* он взаимодействует при высоком давлении (примерно 10 МПа), нагревании и наличии катализатора. Образуются метан и другие углеводороды. При высоких температурах при реакциях угля с металлами или кремнием образуются их карбиды. Например,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ .

Наиражнейший из карбидов – карбид железа  $\text{FeC}$  (цементит). Он входит в структуру чугуна и стали и придаёт им прочность и износостойчивость.

**Задание.** Составьте уравнения реакций, в которых уголь является окислителем.

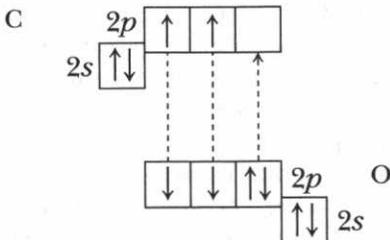
## Оксиды углерода



Вспомните, какие оксиды образует углерод и как их можно получить.

Углерод образует два устойчивых оксида – оксид углерода (II) и оксид углерода (IV).

**Оксид углерода (II)**, монооксид углерода, или *угарный газ*, CO – вещество молекулярного строения. При обычных условиях оксид углерода (II) – газ, без цвета и запаха, чуть легче воздуха, плохо растворяется в воде и с ней не взаимодействует, сжижается при  $-191,5^{\circ}\text{C}$ , затвердевает при  $-205^{\circ}\text{C}$ , **очень ядовит**. В молекуле CO тройная ковалентная полярная связь. Две общие электронные пары образованы по обменному механизму, одна – по донорно-акцепторному:

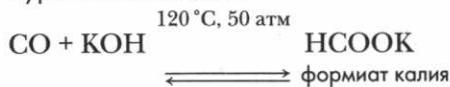


■ Молекула угарного газа содержит активную неподелённую электронную пару, принадлежащую атому углерода, который может выступать как донор электронов. Именно поэтому оксид углерода (II) при повышенной температуре и под давлением непосредственно соединяется с некоторыми металлами, образуя карбонилы, например пентакарбонил железа:

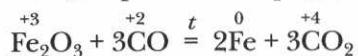


Тройная связь в молекуле CO очень прочная. Энергия связи больше, чем в молекуле N<sub>2</sub>: 1069 кДж/моль в молекуле CO против 946 кДж/моль в молекуле N<sub>2</sub>.

Угарный газ – несолеобразующий оксид, при обычных условиях не взаимодействует ни с кислотами, ни со щелочами, но при нагревании под давлением реакция со щёлочью становится возможной. Продуктами реакции являются **формиаты** – соли муравьиной кислоты:



Оксид углерода (II) обладает ярко выраженными **восстановительными** свойствами, которые у него в обычных условиях выражены сильнее, чем у водорода. При нагревании CO восстанавливает некоторые металлы из их оксидов (на этой реакции основана выплавка чугуна из железных руд в домне), горит в кислороде и образует с хлором фосген COCl<sub>3</sub>.

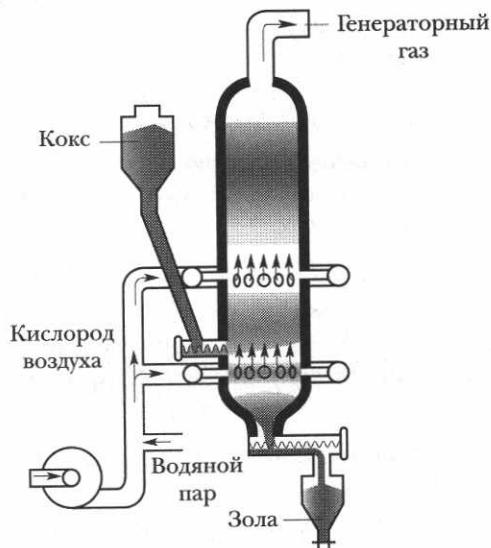
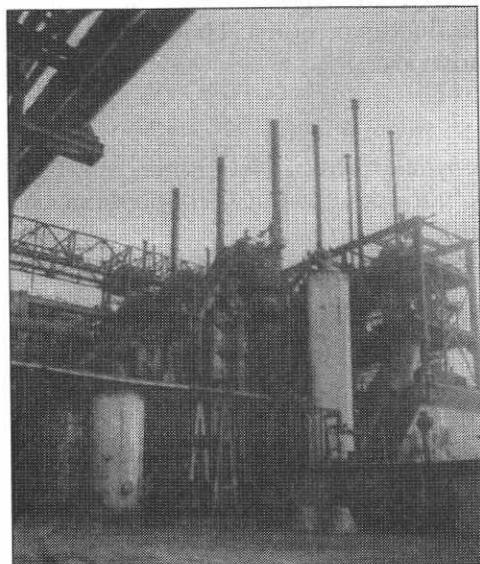


■ В лаборатории оксид углерода (II) получают нагреванием смеси муравьиной и концентрированной серной кислот. Вторая выступает в роли водоотнимающего (дегидратирующего) агента:



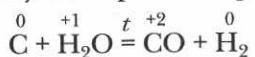
Оксид углерода(II) является составной частью газообразного топлива — генераторного воздушного и водяного газа.

Воздушный газ получают продуванием воздуха через раскалённый уголь в специальных цилиндрических печах — газогенераторах (рис. 58).



**Рис. 58.** Заводская установка и схема устройства воздушно-водяного генератора

Водяной газ получают путём пропускания водяных паров через раскалённый уголь при температуре 800–1000 °С:



**Оксид углерода(II) крайне токсичен.** Он связывается с гемоглобином крови, образуя очень прочный комплекс — карбоксигемоглобин. В такой форме гемоглобин уже не может переносить кислород.

Оксид углерода(II) — один из самых опасных загрязнителей атмосферного воздуха. Особенно высока его концентрация на городских транспортных магистралях.

**Оксид углерода(IV)**, диоксид углерода, или **углекислый газ**,  $\text{CO}_2$  — вещество молекулярного строения.

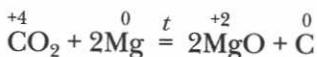
**Проблема.** Почему молекула  $\text{CO}_2$ , имеющая двойные ковалентные полярные связи, неполярна?

В обычных условиях оксид углерода(IV) — газ, без цвета и запаха, значительно тяжелее воздуха, растворимый в воде, при его растворении образует-

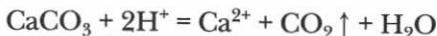
ся слабая угольная кислота. При температуре  $-78^{\circ}\text{C}$  твёрдый  $\text{CO}_2$  возгоняется без плавления.

**Задание.** Напишите уравнения реакций, подтверждающих кислотные свойства оксида углерода(IV). Вспомните *качественную* реакцию на углекислый газ. Составьте уравнения реакций в ионной форме.

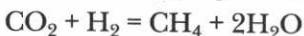
В оксиде углерода(IV) атом углерода находится в высшей степени окисления (+4), следовательно, он может выступать в роли окислителя. Однако окислительные свойства для этого соединения не характерны. Например, горящий магний продолжает гореть в углекислом газе:



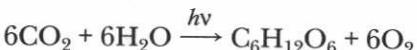
В лаборатории оксид углерода(IV) получают взаимодействием карбонатов с сильными кислотами. Чаще всего кусочки мрамора  $\text{CaCO}_3$  обрабатывают соляной кислотой:



Углекислый газ имеет большое значение в круговороте углерода в природе. Анаэробные метанобразующие бактерии восстанавливают углекислый газ до метана молекулярным водородом:



Важнейшей биохимической реакцией с участием углекислого газа является *фотосинтез*:



### Угольная кислота

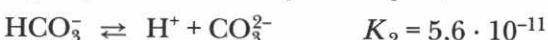
**Угольная кислота**  $\text{H}_2\text{CO}_3$  получается при растворении кислотного оксида углерода(IV) в воде, где её концентрация очень мала, т. к. она распадается на воду и углекислый газ. Несмотря на хорошую растворимость углекислого газа в воде, основная его масса в растворе находится в виде гидратированного оксида и лишь небольшая часть — в форме угольной кислоты.

■ В молекуле  $\text{CO}_2$  кратные связи очень прочны, образование  $\text{H}_2\text{CO}_3$  невыгодно с точки зрения энергетики, т. к. общая кратность связи понижается. В результате всех взаимодействий в системе  $\text{CO}_2(\text{г.}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$  устанавливается следующее равновесие:



Из всего количества растворённого  $\text{CO}_2$  (при давлении  $\text{CO}_2$ , равном атмосферному) только 0,3 % связывается с водой, образуя молекулы  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Как двухосновная кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  диссоциирует ступенчато:



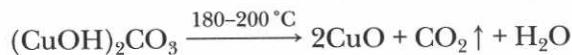
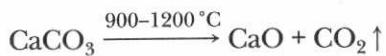
Столь малое значение константы диссоциации свидетельствует о слабости электролита. Диссоциация идёт преимущественно по первой ступени ( $K_2 < K_1$ ), и в растворе преобладают гидрокарбонат-ионы. Таким образом, угольная кислота — слабая, pH насыщенного раствора  $\text{CO}_2$  составляет примерно 4 (раствор лакмуса в такой среде окрашивается в красный цвет).

Любая вода на Земле (речная, морская, подземная и т. д.) содержит растворенный углекислый газ из окружающей среды, причём растворимость  $\text{CO}_2$  в морской воде в несколько раз выше, чем в пресной. Равновесие в системе  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$  имеет очень большое значение для осуществления многих природных процессов, в том числе биохимических реакций в живых организмах.

### Карбонаты и гидрокарбонаты

Угольная кислота образует два ряда солей: **карбонаты** (средние) и **гидрокарбонаты** (кислые). В обычных условиях карбонаты — вещества твёрдые, бесцветные (если катион металла не обуславливает характерную окраску). В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов (кроме Li) и карбонат аммония —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Гидрокарбонаты, в которых катионы имеют заряд 2+, как правило, лучше растворимы в воде по сравнению с карбонатами. Как и большинство солей, карбонаты можно отнести к ионным соединениям.

Важным свойством карбонатов и гидрокарбонатов является их отношение к нагреванию, при котором они разлагаются:

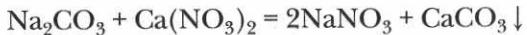


Более устойчивы к нагреванию карбонаты щелочных металлов: при 800–900 °C они плавятся без разложения (кроме  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и разлагаются при температуре около 1000 °C. Термическая устойчивость карбонатов изменяется в широких пределах. Например,  $\text{BeCO}_3$  разлагается при температуре ниже 100 °C, а у  $\text{BaCO}_3$  полная диссоциация наблюдается при 1300 °C.

Карбонаты взаимодействуют с кислотами, которые сильнее угольной. В быту часто проводят реакцию «гашения» питьевой соды (например, когда готовят тесто).

**Задание.** Составьте молекулярное и полное ионное уравнение реакции, которая происходит при «гашении» гидрокарбоната натрия уксусной кислотой.

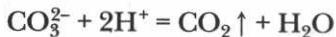
Карбонаты, растворимые в воде, взаимодействуют с другими растворимыми солями, если в результате реакции образуется осадок. Например:



Растворимые карбонаты подвергаются гидролизу, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию среды. Это свойство используется для нейтрализации сточных вод, когда вместо щёлочи используют более дешёвую соду  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Питьевую соду  $\text{NaHCO}_3$  применяют для промывания поверхности кожи и глаз при попадании туда кислоты, а также для полоскания горла.



Качественной реакцией на карбонат-ион является взаимодействие карбонатов с сильными кислотами, при котором выделяется углекислый газ:



Наиболее известными карбонатами являются  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (кальцинированная сода),  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (кристаллическая сода),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ),  $\text{MgCO}_3$  (магнезит),  $\text{CaCO}_3$  (известняк, мел, мрамор, исландский шпат),  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  (малахит).

**Основные понятия.** Углерод • Метан • Карбиды • Угарный газ • Углекислый газ • Угольная кислота • Карбонаты • Гидрокарбонаты

#### Вопросы и задания

- 1. Объясните различие в строении молекул  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .
- 2. Какая из нижеследующих реакций практически неосуществима? Почему?
  - a)  $\text{KHCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
  - b)  $\text{CaCO}_3 + \text{KOH} \rightarrow$
  - c)  $\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow$
  - d)  $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
- 3. Преобразуйте схемы реакций в уравнения реакций, подобрав коэффициенты методом электронного баланса:
  - a)  $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + \dots$
  - b)  $\text{C} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$
- 4. Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:
  - a)  $\text{C} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CO}_2$
  - b)  $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$Укажите названия веществ и типы реакций.
- 5. В какую сторону сместится равновесие в системе
$$2\text{C(тв.)} + \text{O}_2(\text{г.}) \rightleftharpoons 2\text{CO(г.)} \quad \Delta H < 0$$
при изменении условий: а) повышении температуры; б) уменьшении концентрации оксида углерода (II); в) увеличении концентрации кислорода?
- 6. Нитрат свинца (66,2 г) прокалили до постоянной массы. Оставшийся твёрдый продукт восстановили оксидом углерода (II). Какой объём оксида углерода (н. у.) потребовался для этого? Сколько

осадка образуется, если полученный при восстановлении твёрдого продукта газ пропустить через раствор, содержащий 11,1 г гидроксида кальция?

- \* 7. Напишите реферат «Соли угольной кислоты, их роль в природе и практической деятельности человека».

## Практическая работа № 5

### Распознавание карбонатов

**Цель работы:** научиться распознавать карбонаты.

**Задание.** В трёх пробирках под номерами даны растворы: хлорида натрия, карбоната натрия и сульфата натрия. Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

#### Ход работы

1. Составьте план распознавания веществ, находящихся в пробирках.
2. Подберите реактивы и оборудование для выполнения опытов.
3. Проведите опыты в соответствии с вашим планом. Фиксируйте свои наблюдения.
4. Оформите отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите: номер пробирки, выполняемые опыты, наблюдения, уравнения реакций в молекулярной и ионной форме, выводы.

## § 47. Кремний. Важнейшие соединения кремния

? Повторите материал о кремнии из учебника химии для 9 класса.

Дайте характеристику кремния как элемента.

Характерна ли для кремния аллотропия?

Почему основу органических веществ составляет углерод, а не кремний?

Какие продукты выпускает силикатная промышленность?

#### Кремний

*Кремний – p-элемент IVA-группы 3 периода, неметалл.*

■ Строение внешнего энергетического уровня атома кремния ( $3s^23p^2$ ) аналогично строению внешнего уровня атома углерода ( $2s^22p^2$ ), поэтому кремний также способен образовывать четыре ковалентные  $\sigma$ -связи с атомами других элементов (образование  $\pi$ -связей и устойчивых цепей для него не характерно). Степени окисления кремния: -4; 0; +4.

Кремний один из самых распространённых элементов земной коры (27%) после кислорода. Кремний встречается только в виде соединений, в виде простого вещества

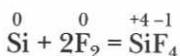
его можно получить только из кремнезема  $\text{SiO}_2$ . Если углерод — главный элемент живых организмов, то кремний — основа неживой природы.

Известны две аллотропные модификации кремния: **кристаллический и аморфный** кремний, причём более устойчива кристаллическая форма. Кристаллический кремний — твёрдое, тугоплавкое ( $t_{\text{пл}} = 1480^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}} = 2360^{\circ}\text{C}$ ), крупное вещество тёмно-серого цвета с металлическим блеском, в обычных условиях — полупроводник.

Кремний имеет атомную кристаллическую решётку, подобную решётке алмаза: четыре ковалентные связи между атомами равнозначны ( $sp^3$ -гибридизация) и направлены к вершинам тетраэдра. Но кристаллическая решётка кремния менее прочная, чем у алмаза.

**Химические свойства кремния.** Кремний вступает в ОВР и как восстановитель (с неметаллами), и как окислитель (с некоторыми металлами: Mg, Cu, Fe).

При обычных условиях кремний реагирует только со фтором:



С другими **неметаллами** ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , C) кремний взаимодействует только при высоких температурах. Например, с азотом кремний реагирует при  $1000^{\circ}\text{C}$ , а с углеродом — при  $2000^{\circ}\text{C}$ .

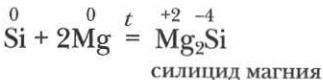
Кремний непосредственно не реагирует с водородом.

Как **восстановитель**, кремний вступает в реакции с некоторыми сложными веществами. Кремний *растворяется в щелочах*:



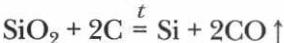
С **водными растворами кислот** кремний не реагирует. Кислоты-окислители его пассивируют, образуя плотную оксидную пленку  $\text{SiO}_2$ , которая растворяется только плавиковой кислотой (HF).

По отношению к **металлам** кремний как **окислитель** ведёт себя по-разному: в некоторых расплавленных металлах (например, в Zn, Al, Sn, Pb) он растворяется, не взаимодействуя с ними. Но кремний реагирует с другими расплавленными металлами (Mg, Cu, Fe) как окислитель, образуя соединения, называемые **силицидами**. Например:

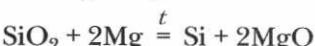


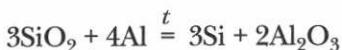
В отличие от углерода кремний в свободном виде в природе не встречается.

В промышленности для получения кремния используют чистый кварцевый песок, а в качестве восстановителя — кокс:



В лаборатории в качестве восстановителей используют магний или алюминий:



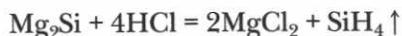


Наиболее чистый кремний получают восстановлением *тетрахлорида кремния* водородом или цинком при нагревании. Кремний высокой степени чистоты применяют для изготовления полупроводниковых приборов, а в качестве добавки его используют в производстве кислото- и жароупорных сталей, инструментальных сталей, многих цветных сплавов, трансформаторного железа.

### Соединения кремния

Важнейшими водородными соединениями кремния являются силаны, оксиды кремния (II и IV), кремниевые кислоты и их соли.

**Силаны.** Смесь водородных соединений кремния — **силаны (кремневодороды)** образуется при действии разбавленной соляной кислоты на силициды магния. Например, уравнение реакции образования моносилана ( $\text{SiH}_4$ ):



По химическому составу и строению силаны ( $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$  и др.) аналогичны углеводородам ряда метана ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и др.). Силаны бесцветны, в обычных условиях — газы; более тяжёлые силаны (от  $\text{Si}_3\text{H}_8$  до  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ ) — жидкости. Все силаны обладают характерным запахом и весьма ядовиты. В отличие от углеводородов силаны малоустойчивы, т. к. прочность связи  $\text{Si}-\text{Si}$  (175,56 кДж/моль) намного меньше, чем  $\text{C}-\text{C}$  (347 кДж/моль). Устойчивость силанов заметно уменьшается с увеличением числа атомов кремния в молекуле. По сравнению с алканами силаны значительно легче вступают в реакции. При нагревании они легко разлагаются на кремний и водород, а на воздухе воспламеняются.

Кремний, также как и углерод, образует два оксида, содержащие атомы кремния в степенях окисления +2 и +4, — оксид кремния (II) и оксид кремния (IV).

**Оксид кремния (IV).** Наиболее важным является диоксид кремния, или **кремнезем**,  $\text{SiO}_2$  — вещество, имеющее сложную кристаллическую структуру, построенную из структурных единиц в форме тетраэдра.

■ В кристалле кварца каждый атом связан с четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода — с двумя атомами кремния, т. е. он является общим атомом для двух тетраэдров. В результате образуется трёхмерный полимер (рис. 59).

**Проблема.** Каковы причины различий в строении и свойствах диоксидов углерода и кремния?

Образование  $\pi$ -связей между атомами кремния энергетически невыгодно, что обуславливает склонность этого элемента к образованию

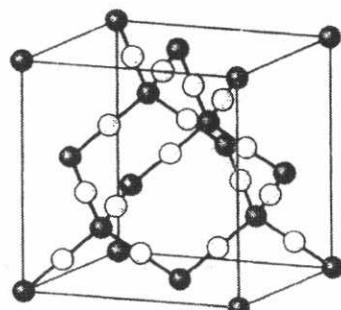


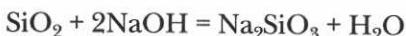
Рис. 59. Структура оксида кремния (IV)

полимерных соединений. Формула  $\text{SiO}_2$  условна, более верной является формула  $(\text{SiO}_2)_n$ .

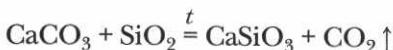
Кристаллический оксид кремния(IV) по строению существенно отличается от аналогичного соединения углерода – оксида углерода(IV), являющегося молекулярным веществом. Отсюда их отличия в свойствах. Оксид кремния(IV) – прозрачное бесцветное кристаллическое вещество, нерастворимое в воде и тугоплавкое ( $t_{\text{пл}} = 1728^\circ\text{C}$ ). В кристаллическом виде оксид кремния(IV) характеризуется низкой реакционной способностью. В аморфной форме он более активен.

Оксид кремния(IV) является кислотным оксидом, но *не реагирует с водой*. Кремниевую кислоту нельзя получить его непосредственной гидратацией.

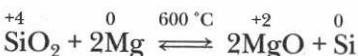
Мелко раздробленный  $\text{SiO}_2$  реагирует с *кипящими водными растворами и расплавами щелочей* с образованием силикатов (силикат натрия называют «жидким стеклом», он составляет основу канцелярского клея):



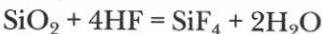
При нагревании оксид кремния(IV) реагирует с *карбонатами щелочных и щелочноземельных металлов*, вытесняя более летучий углекислый газ:



$\text{SiO}_2$  может быть *окислителем*. Пример такой реакции – восстановление Si из  $\text{SiO}_2$  магнием:



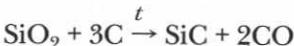
Оксид кремния(IV) *не взаимодействует с кислотами*, за исключением плавиковой кислоты:



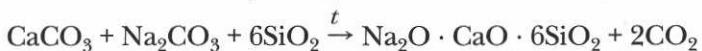
В земной коре кремний встречается только в связанном виде в разных горных породах и продуктах их выветривания – оксидах и силикатах. Один из самых распространённых породообразующих минералов – *кварц*. Цвет его разнообразен: бесцветный кварц – *горный хрусталь*, фиолетовый – *аметист*, дымчатый – *раухтопаз*, чёрный – *моркон*, золотистый – *цитрон*.

В земной коре диоксид кремния встречается и в аморфном состоянии в виде *инфузорной земли* – пористой мелкозернистой массы, образованной из остатков мелких организмов.

■ В промышленности из песка и углерода получают *карборунд – карбид кремния* – высокотвёрдый и огнеупорный материал, который применяется для изготавления шлифовальных кругов, брусков, бумаги и т. д.:



Песок также используют в промышленности для получения стекла:



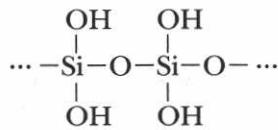
**Производство стекла.** Стекло варят в специальных печах при 1400 °С. Переход горячего жидкого стекла в твёрдое состояние происходит постепенно. Это даёт возможность изготавливать из стекла изделия различной формы (бутылки, стеклянные стаканы и т. д.). В зависимости от химического состава шихты получают различные стекла. Так, при замене кристаллической соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) поташем ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) получают **тугоплавкое стекло**. Его применяют для изготовления химической посуды и приборов. **Хрустальное стекло** содержит оксид свинца ( $\text{PbO}$ ). Такое стекло обладает высоким коэффициентом преломления света и применяется для изготовления художественной посуды.

Весьма ценными свойствами обладает кварцевое стекло, получаемое плавлением кварца в электрических печах при 1755 °С. Для него характерен низкий коэффициент теплового расширения, что делает кварцевое стекло нечувствительным к резким изменениям температуры. Кварцевое стекло хорошо пропускает ультрафиолетовые и инфракрасные лучи. На этом свойстве основано его применение для изготовления ртутных ламп, используемых в медицине в качестве источников ультрафиолетового излучения.

**Цветное стекло** получают введением в шихту при плавлении различных добавок.  $\text{CoO}$  придаёт стеклу синюю окраску,  $\text{Cu}_2\text{O}$  — красную,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — ярко-зелёную, небольшие количества серебра — жёлтую окраску, а золота — ярко-красную (так называемое рубиновое стекло).

**Кремниевые кислоты.** Высший гидроксид кремния — **кремниевая кислота**. В свободном виде она не выделена и существует только в **полимерной форме** (осаждается в виде полимерного соединения).

Условно строение кремниевой кислоты можно показать следующим образом:



Упрощённые формулы для кремниевой кислоты —  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  (*мета*-форма) и  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (*орт*-форма) — отражают только соотношение атомов элементов в соединении, а не истинный состав вещества. То же можно сказать о формулках соответствующих солей кремниевой кислоты — **силикатов и их ионов**.

Как уже говорилось, кремниевую кислоту нельзя получить растворением  $\text{SiO}_2$  в воде. Получим её косвенным путём.



### Лабораторный опыт. Получение геля кремниевой кислоты.

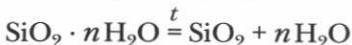
**Опыт 1.** В пробирку налейте 1 мл раствора силиката натрия (канцелярского клея). Добавьте 1 мл раствора соляной кислоты и осторожно взболтайте. Что наблюдаете?

Мы видим, что кремниевая кислота, которая находится в состоянии геля переменного состава —  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n > 2$ , оседает на дно. Над осадком в разбавленном растворе находится слабая *орто*кремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

**Опыт 2.** Перемешайте содержимое пробирки, половину отлейте в чистую пробирку и нагрейте. Что наблюдаете?

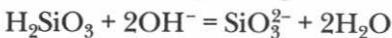
**Опыт 3.** В пробирку с оставшимся гелем кремниевой кислоты добавьте раствор гидроксида натрия. Что изменилось? Запишите уравнение реакции.

При нагревании кремниевая кислота постепенно теряет воду:



■ Обезвоженную студнеобразную кремниевую кислоту — твёрдую, белую, пористую массу, обладающую большой адсорбционной способностью, — называют **силика-гелем**. Силикагель, имея гидрофильную (состоящую из полярных частиц) поверхность, энергично поглощает воду и слабее — жидкости, имеющие неполярные молекулы. Силикагель применяется в промышленности для улавливания некоторых газов, водяных паров, для очистки нефти, керосина и как катализатор.

**Силикаты.** Это соли кремниевой кислоты, которые могут быть получены действием на неё растворов щелочей (лаб. опыт 3):



Силикаты, также как и кремниевая кислота, — полимеры, поэтому формула, приблизительно отражающая состав силикатов, —  $\text{Me}_n(\text{SiO}_3)_m$ . Растворимые в воде силикаты *подвергаются гидролизу*. В обычных условиях процесс проходит преимущественно по первой ступени.

**Задание.** Напишите ионное и молекулярное уравнение реакции гидролиза силиката натрия по первой ступени.

**Основные понятия.** Кремний • Силан • Оксид кремния (IV) • Кремниевые кислоты • Силикаты

### Вопросы и задания

- 1. Сравните свойства силана и метана по самостоятельно выбранным признакам. Ответ оформите в виде таблицы.
- 2. Составьте уравнения реакций в молекулярной форме, которые соответствуют следующим ионным уравнениям:
  - a)  $\text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
  - б)  $\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
  - в)  $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3. По термохимическому уравнению  $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2, \Delta H^\circ = -853,86 \text{ кДж}$  вычислите, сколько теплоты выделится при сжигании 1 г кремния.

- 4. При обработке соляной кислотой смеси веществ, получившихся в результате прокаливания 30 г оксида кремния (IV) и 30 г магния, выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Определите массу образовавшегося кремния.
- \* 5. Простое вещество А реагирует с водородом со взрывом, образуя газ В, водный раствор которого является слабой кислотой, растворяющей оксид кремния (IV) с выделением газа С. Назовите вещества А, В и С. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## Практическая работа № 6

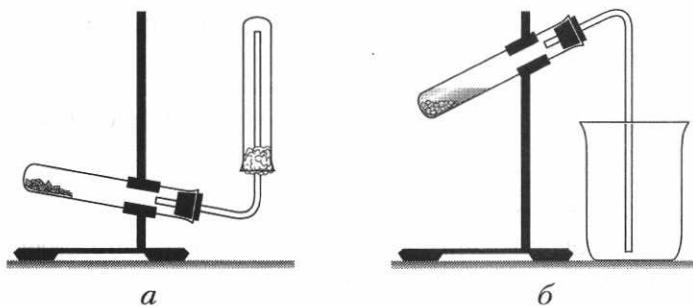
### Получение аммиака и оксида углерода (IV) и изучение их свойств

**Цель работы:** получить аммиак и оксид углерода(IV); исследовать их свойства.

**Задание 1.** Получить аммиак и исследовать его свойства.

#### Ход работы

**Опыт 1.** Соберите прибор для получения аммиака (рис. 60, а). Насыпьте в сухую пробирку смесь для получения аммиака (смесь кристаллического хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и гидроксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в соотношении 2:1. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива (обратите внимание на наклон пробирки со смесью). На газоотводную трубку наденьте сухую пробирку для сбивания аммиака и закройте её отверстие ватным тампоном.



**Рис. 60.** Приборы для получения газов: а – аммиака; б – углекислого газа

Пробирку слегка прогрейте, а затем нагревайте в том месте, где находится смесь. Для обнаружения аммиака поднесите к отверстию перевёрнутой вверх дном пробирки кусочек влажной фенолфталеиновой бумаги. Как только аммиак начнёт выделяться, поднесите к отверстию пробирки стеклянную палочку, смоченную раствором соляной кислоты. Что наблюдаете?

Прекратите нагревание смеси. Пробирку, в которой собран аммиак, плавно снимите с газоотводной трубки, держа её вверх дном (конец газоотводной трубки сразу же после снятия с неё пробирки закройте влажным ватным тампоном). Быстро закройте отверстие пробирки большим пальцем и опустите в сосуд с водой. Палец отнимите только под водой. Что наблюдаете? Если вода в пробирке не поднимается, закройте пальцем отверстие пробирки под водой, выньте её из сосуда, встряхните, не отнимая палец, и погрузите снова в воду. Теперь закройте отверстие пробирки под водой и выньте её из сосуда. Полученный водный раствор аммиака используйте для опытов 2 и 3.

**Опыт 2.** В чистую пробирку внесите 10 капель полученного раствора аммиака, добавьте каплю фенолфталеина и прибавляйте к нему по каплям раствор серной кислоты. Что наблюдаете?

**Опыт 3.** В чистую пробирку внесите 3–4 капли сульфата алюминия (хлорида алюминия, сульфата цинка) и добавляйте по каплям так, чтобы он был в избытке. Обратите внимание на все изменения в пробирке.

**Задание 2.** Получить оксид углерода (IV) и исследовать его свойства.

**Опыт 1.** Соберите прибор для получения оксида углерода (IV) (рис. 60, б). Поместите в пробирку кусочки мрамора и прилейте соляную кислоту.

**Опыт 2.** Соберите оксид углерода (IV) вытеснением воздуха и докажите двумя способами его наличие в сосуде.

**Опыт 3.** В пробирку внесите 1–2 капли раствора карбоната натрия, разбавьте 1 мл воды и добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Изменилась ли окраска индикатора? Почему? Пропустите через полученный раствор оксид углерода (IV) до исчезновения окраски. Объясните наблюдаемое. Составьте уравнение реакции.

**Опыт 4.** В 1 мл воды внесите каплю раствора гидроксида натрия и каплю фенолфталеина. Пропускайте через раствор оксид углерода (IV) до исчезновения окраски. Объясните это явление, учитывая наблюдения и выводы, сделанные в опыте 3. Составьте уравнения реакций.

Составьте отчёт о работе, в котором укажите: название опыта, ход работы, наблюдения, уравнения реакций (для реакций обмена в ионной форме) и выводы.

### Выводы

1. Неметаллы составляют большую часть элементов, расположенных в III–VIIA-группах периодической системы. Они обладают общими и специфическими свойствами, которые зависят от строения их электронных оболочек. Неметаллы встречаются в различных агрегатных состояниях, большинство из них образуют аллотропные модификации.
2. Для неметаллов характерны ОВР, в которых они являются восстановителями (кроме фтора) и окислителями. Реакционная способность неметаллов зависит от их строения, чем сложнее структура простого вещества и прочнее связи, тем ниже реакционная способность (табл. 47).

**Таблица 47.** Взаимодействие неметаллов с металлами и водородом

IV	V	VI	VII
$\text{Э} + 4\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Э}^{-4}$	$\text{Э} + 3\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Э}^{-3}$	$\text{Э}^0 + 2\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Э}^{-2}$	$\text{Э}^0 + 1\bar{\text{e}} \rightarrow \text{Э}^{-1}$
$\begin{array}{l} +\text{C} \\ +\text{Si} \end{array} \rightarrow$ карбиды $\text{Me} \rightarrow$ силициды	$\begin{array}{l} +\text{N}_2 \\ +\text{P} \end{array} \rightarrow$ нитриды Me → фосфиды	$\begin{array}{l} +\text{O}_2 \\ +\text{S} \\ +\text{Se} \\ +\text{Te} \end{array} \rightarrow$ оксиды сульфиды селениды теллуриды	$\begin{array}{l} +\text{F}_2 \\ +\text{Cl}_2 \\ +\text{Br}_2 \\ +\text{I}_2 \end{array} \rightarrow$ фториды хлориды бромиды иодиды
$\begin{array}{l} +\text{C} \\ +\text{Si} \end{array} \rightarrow \text{CH}_4$ $\text{H}_2 \rightarrow$ нет реакции ( $\text{SiH}_4$ получают косвенным путём)	$\begin{array}{l} +\text{N}_2 \\ +\text{P} \end{array} \rightarrow \text{NH}_3$ нет реакции	$\begin{array}{l} +\text{O}_2 \\ +\text{S} \\ +\text{Se} \\ +\text{Te} \end{array} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{S}$ $\text{H}_2\text{Se}$ $\text{H}_2\text{Te}$	$\begin{array}{l} +\text{F}_2 \\ +\text{Cl}_2 \\ +\text{Br}_2 \\ +\text{I}_2 \end{array} \rightarrow \text{HF}$ $\text{HCl}$ $\text{HBr}$ $\text{HI}$
Лёгкость взаимодействия возрастает Прочность образуемых соединений увеличивается		↑ ↑	
Примеры реакций			
$4\text{Al}^0 + 3\text{C}^0 \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{Al}_4\text{C}_3$	$2\text{Al}^0 + \text{N}_2^0 \xrightarrow{800^\circ\text{C}} \text{AlN}$	$4\text{Al}^0 + 3\text{O}_2^0 = 2\text{Al}_2\text{O}_3^{+3-2}$	$2\text{Al}^0 + 3\text{F}_2^0 = 2\text{AlF}_3^{+3}$

**3.** Водород расположен в 1 периоде. Его атомное ядро состоит из одного протона, а оболочка – из одного электрона, поэтому в химических реакциях он может как отдавать электрон, образуя катион  $\text{H}^+$  (подобно атомам щелочных металлов), так и присоединять электрон, образуя анион  $\text{H}^-$  (подобно галогенам). Следовательно, его место может быть как в IA-, так и в VIIA-группе. В природе встречаются три изотопа водорода (протий, дейтерий и тритий). Важнейшее соединение водорода – вода. По своим физическим, химическим свойствам, распространению и значению вода – уникальное вещество, необходимое для жизни.

**4.** Галогены находятся в VIIA-группе и являются типичными неметаллами. Галогены как простые вещества – сильные окислители. Наиболее характерными соединениями галогенов являются галогеноводороды, галогениды и кислородные соединения, в которых галогены проявляют степени окисления от +1 до +7 (кроме  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ). Фтор как элемент 2 периода имеет специфические особенности.

**5.** Элементы кислород и сера – неметаллы VIA-группы. Они образуют аллотропные модификации и важнейшие соединения. Кислород и сера – это органогенные элементы. При участии молекулярного кислорода происходят многие жизненные процессы. Кислород – сильный окислитель, а сера в химических реакциях является и окислителем, и восстановителем. Важными соединениями кислорода являются вода и пероксиды, а серы – серная кислота и её соли.

**6.** В VA-группе типичными неметаллами и органогенными элементами являются азот и фосфор. Молекулярный азот – устойчивое и инертное вещество. Земная атмосфера на  $\frac{4}{5}$  по объёму состоит из азота. Фосфор имеет несколько аллотропных модификаций. Важнейшие соединения азота – аммиак, оксиды азота (II) и (IV), азотная кислота и её соли, а фосфора – соли ортофосфорной кислоты. Все эти соединения – сырьё для производства минеральных удобрений.

**7.** Элементы IVА-группы занимают центральное положение в периодической системе. Углерод образует четыре аллотропные модификации. Благодаря способности атомов углерода соединяться между собой одинарными и кратными связями образуется огромное количество разнообразных органических соединений. Кремний – основа неживой природы. Простые вещества, образованные углеродом и кремнием, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, которые у них более выражены, чем у других неметаллов.

## Глава 9

### Металлы и их важнейшие соединения

#### § 48. Общая характеристика элементов IА-группы

? Повторите главу 8 и § 76 учебника химии для 9 класса.

В чём состоят главные особенности *s*-элементов IА-группы периодической системы и каковы свойства образуемых ими простых веществ?

Где применяются щелочные металлы?

Объясните происхождение названия IА-группы — «щелочные металлы».

Какова биологическая роль ионов натрия и калия?

I группа подразделяется на IА-группу (*s*-элементы — щелочные металлы) и IB-группу (*d*-элементы — Cu, Ag, Au).

Элементы IА-группы периодической системы называют **щелочными металлами** (табл. 48). Название «щелочные» обусловлено тем, что гидроксиды натрия и калия, известные с древних времён, называют щелочами.

? Изучите таблицу 48. Как изменяются основные характеристики элементов от лития к цезию? Каковы закономерности этих изменений?

**Таблица 48. Основные характеристики элементов IА-группы**

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Электронная конфигурация внешнего электронного слоя
Литий Li	0,152	513,3	0,98	$2s^1$
Натрий Na	0,154	495,8	0,93	$3s^1$
Калий K	0,227	418,8	0,82	$4s^1$
Рубидий Rb	0,248	403,0	0,82	$5s^1$
Цезий Cs	0,265	375,7	0,79	$6s^1$

**Проблема.** Объясните, в чём причина снижения энергии ионизации в ряду от лития к цезию.

Щелочные металлы являются *s*-элементами. Общая электронная формула внешнего энергетического уровня атомов щелочных металлов —  $ns^1$ . В соединениях щелочных металлов преобладает *ионный характер связи*, причём степень окисления их атомов всегда равна +1. Высшими оксидами щелочных металлов являются соединения состава  $M\text{e}_2\text{O}$ . Они имеют ярко выраженный основный характер. Высшие гидроксиды щелочных металлов  $M\text{eOH}$  — типичные

растворимые основания, щёлочи. Водородные соединения щелочных металлов – твёрдые **гидриды** MeH.

### Щелочные металлы – простые вещества

Щелочные металлы – вещества, в кристаллах которых атомы связаны *металлической связью*, а кристаллическая решётка – металлическая, кубическая, объёмноцентрированная.

В обычных условиях щелочные металлы – твёрдые вещества с металлическим блеском на свежем срезе (быстро тускнеют вследствие окисления), лёгкие (самый лёгкий металл – литий, его плотность составляет  $0,53 \text{ г}/\text{см}^3$ ), легкоплавкие, довольно мягкие: калий и натрий легко разрезаются ножом, литий более твёрдый.

Поверхность всех щелочных металлов покрыта плёнкой: у лития она тонкая, плотная, чёрного цвета; у натрия – толстая, светло-серого оттенка; у калия – тёмно-серая с зеленовато-фиолетовым отливом. Плёнки пористые, рыхлые и не защищают металлы от дальнейшего окисления.

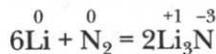
■ Бесцветное пламя приобретает характерную окраску при внесении в него щелочных металлов или их соединений: карминово-красную – литий; жёлтую – натрий; бледно-фиолетовую – калий; розовато-фиолетовую – рубидий; фиолетово-синюю – цезий.

Окраска пламени возникает в результате термического возбуждения атомов или ионов, которое сопровождается «перескоком» электронов на энергетические уровни с большим значением главного квантового числа  $n$ . Возвращение электронов на основной уровень сопровождается излучением энергии в виде электромагнитных волн с определённой для данного элемента длиной волны или разными длинами волн (спектром испускания). Рубидий и цезий были открыты именно спектральным методом, их названия отражают присутствие в спектрах этих элементов характерных линий: спектр рубидия содержит, кроме других, красную линию (от лат. *rubidus* – «красный»), спектр цезия – голубую (от лат. *cesius* – «небесно-голубой»).

**Химические свойства.** По химическим свойствам щелочные металлы являются активными восстановителями, особенно в реакциях с галогенами. Например, взаимодействие щелочных металлов с бромом сопровождается взрывом, в атмосфере хлора и фтора они воспламеняются при обычных условиях.

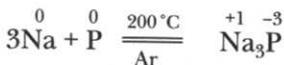
Нагретые щелочные металлы легко *сгорают на воздухе или в кислороде*, образуя **пероксиды и надпероксиды**; только при сгорании лития образуется *оксид*.

Литий является единственным металлом, который реагирует с азотом с формированием нитрида уже при комнатной температуре:



Натрий реагирует с азотом при  $100^\circ\text{C}$  или при электрическом разряде. Остальные щелочные металлы с азотом не реагируют.

Щелочные металлы взаимодействуют с фосфором при нагревании в атмосфере инертного газа (например, аргона):



**Задание.** Напишите уравнения реакций щелочных металлов с кислородом, серой, азотом и фосфором. Укажите степени окисления атомов.

При нагревании щелочные металлы взаимодействуют с водородом с образованием твёрдых гидридов ( $\text{NaN}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.).

Щелочные металлы активно взаимодействуют со сложными веществами, например с водой с образованием щелочи и водорода. При этом кусочек лития или натрия с шипением перемещается по поверхности воды. Рубидий и цезий взаимодействуют с водой со взрывом. При взаимодействии калия и воды (рис. 61) происходит возгорание выделяющегося водорода (бледно-фиолетовое пламя):

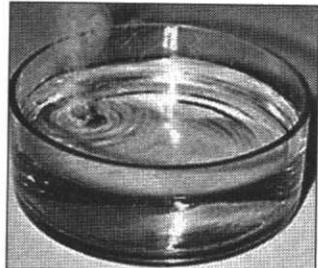
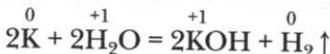


Рис. 61. Взаимодействие калия с водой

Щелочные металлы активно реагируют с разбавленными растворами кислот с образованием соли и водорода, при этом параллельно осуществляются реакции взаимодействия щелочного металла с водой и образовавшейся щёлочи — с кислотой.

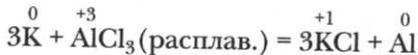
Иначе происходят реакции с концентрированными растворами кислот или с самими кислотами — сильными окислителями, например с азотной и серной. В этих реакциях происходит восстановление азота (серы) в высшей степени окисления ( $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$  и  $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ).

**Задание.** Напишите уравнения ОВР концентрированных серной и азотной кислот с калием, цинком и медью (см. § 40, 43).

Щелочные металлы активно взаимодействуют с растворами солей, но при этом металл, образующий соль, не замещается щелочным металлом, а происходит взаимодействие щелочного металла с водой раствора.

**Проблема.** Как объяснить и экспериментально доказать, почему происходит такое взаимодействие щелочных металлов с растворами солей?

Замещение металла в составе соли на щелочной металл возможно в расплавах (если соль не разлагается при плавлении). Таким способом в 1827 г. немецкий химик Ф. Вёлер получил алюминий:



Щелочные металлы реагируют со многими органическими веществами.



Вспомните, с органическими веществами каких классов реагируют щелочные металлы; приведите уравнения реакций натрия с этилбромидом, метанолом, фенолом и пропионовой кислотой.

**■ Получение и применение.** Натрий получают электролизом расплава поваренной соли (с добавками  $\text{CaCl}_2$  для понижения температуры плавления смеси):



Реже натрий получают электролизом расплава щёлочи. Впервые натрий и калий были получены выдающимся английским химиком Г. Дэви именно электролизом щелочей в 1807 г. Процесс заключается в следующем.

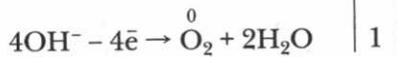
В расплаве  $\text{KOH}$  диссоциирует на ионы:



Катод (-):



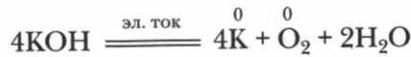
Анод (+):



Суммарное ионное уравнение:



Суммарное уравнение:



**Проблема.** Почему щелочные металлы не могли быть открыты до начала XIX в.?

Щелочные металлы широко применяют в промышленности и технике. **Литий** используют в термоядерной энергетике для получения трития — изотопа водорода, а также как теплоноситель в ядерных реакторах. **Натрий** тоже применяют в качестве теплоносителя в ядерных реакторах, а кроме того — для синтеза некоторых органических соединений (например, как катализатор в синтезе каучука, как активный восстановитель в других реакциях, часто в сплаве с калием), в металлурмии (**натрийтермия**). **Цезий** легко теряет электроны даже под действием света, поэтому он применяется в фотоэлементах.

Наиболее распространёнными соединениями щелочных металлов являются:  $\text{NaOH}$  (гидроксид натрия, каустическая сода);  $\text{NaCl}$  (хлорид натрия, поваренная соль);  $\text{NaNO}_3$  (нитрат натрия, чилийская селитра);  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (десятиводный сульфат натрия, глауберова соль);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (десятиводный карбонат натрия, сода кристаллическая);  $\text{KOH}$  (гидроксид калия, едкое кали);  $\text{KCl}$  (хлорид калия);  $\text{KNO}_3$  (нитрат калия, индийская селитра),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (карбонат калия, поташ).

**Основные понятия.** Щелочные металлы • Соединения щелочных металлов (пероксиды, надпероксиды, гидриды)

### Вопросы и задания

▲ 1. Охарактеризуйте основные особенности щелочных металлов.

2. Укажите, с какими из перечисленных веществ реагирует натрий: с бромом, водой, серой, этилхлоридом, водородом, *n*-нитрофенолом, концентрированной серной кислотой, карбонатом кальция, метанолом. Напишите уравнения возможных реакций.
3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:
- натрий → сульфид натрия → гидроксид натрия → хлорат натрия → хлорид натрия → нитрат натрия → нитрит натрия;
  - натрий → пероксид натрия → гидроксид натрия → ацетат натрия → бромид натрия → хлорид натрия → натрий;
  - литий → нитрид лития → гидроксид лития → нитрат лития → сульфат лития;
- Для реакций, протекающих в растворе с участием ионов, составьте полные и сокращённые ионные уравнения. К уравнениям всех окислительно-восстановительных реакций составьте схемы электронного баланса или покажите переход электронов стрелкой.
4. Опишите, какие процессы будут происходить, если кусочек натрия опустить в раствор сульфата меди (II).
5. Навеску натрия массой 2,3 г опустили в химический стакан, в котором находится вода массой 100 г. Вычислите массу образовавшегося гидроксида натрия и его массовую долю в растворе после реакции.
- \* 6. Составьте таблицу, отражающую области применения щелочных металлов в связи с их свойствами.

## § 49. Общая характеристика элементов IIА-группы и их соединений. Жёсткость воды



Повторите § 78–81 из учебника химии для 9 класса.

Как изменяются радиус атома, значения энергии ионизации и электроотрицательности в главной подгруппе II группы периодической системы?

Насколько распространён кальций и какова его роль в природе?

В чём биологическое значение ионов магния и кальция?

Назовите основные химические свойства щелочноземельных металлов.

II группа подразделяется на IIА-группу (*s*-элементы – Be, Mg и щелочноземельные металлы) и IIВ-группу (Zn, Cd, Hg).

IIА-группу образуют элементы *бериллий, магний, кальций, стронций, барий и радий* (табл. 49). К щелочноземельным металлам относят четыре последних элемента. Происхождение названия «щелочноземельные металлы» обусловлено тем, что гидроксиды этих элементов являются щелочами, а оксиды этих металлов имеют историческое название «земли».

**Таблица 49. Основные характеристики элементов IIА-группы**

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Электронная конфигурация валентного слоя атома
Бериллий Be	0,113	899,4	1,57	$2s^2$
Магний Mg	0,160	737,7	1,31	$3s^2$
Кальций Ca	0,174	589,7	1,00	$4s^2$
Стронций Sr	0,215	549,5	0,95	$5s^2$
Барий Ba	0,217	502,8	0,89	$6s^2$
Радий Ra	0,223	509,3	0,89	$7s^2$

Элементы IIА-группы – металлы, s-элементы. Электронная конфигурация валентного слоя их атомов в стационарном состоянии –  $ns^2$ .

**Задание.** Составьте электронные формулы и схемы строения атомов элементов IIА-группы и дайте их общую характеристику.

Эти металлы в соединениях всегда двухвалентны (электронная конфигурация валентного слоя атомов в возбуждённом состоянии –  $ns^1np^1$ ). В простых веществах металлы IIА-группы имеют степень окисления, равную нулю, а в соединениях – всегда +2. В сложных веществах, образованных этими элементами, преобладает ионный характер связи.

Высшие оксиды металлов IIА-группы имеют состав  $MeO$  и проявляют основный характер, а высшие гидроксиды –  $Me(OH)_2$  – являются типичными основаниями: их относят к щелочам, хотя растворимость этих оснований намного ниже, чем гидроксидов щелочных металлов. Водородные соединения щелочноземельных металлов представляют собой твёрдые гидриды состава  $MeH_2$ .

**Кальций** – один из распространённых элементов земной коры. Чаще всего он встречается в составе силикатов и алюмосиликатов в горных породах и, конечно, в виде карбоната кальция (мел, мрамор, известняк). Кальций также входит в состав гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , флюорита  $CaF_2$ , апатита  $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$ .

### Металлы IIА-группы – простые вещества

В кристаллах металлов IIА-группы – металлическая связь, соответственно, кристаллическая решётка – металлическая.

В обычных условиях **щелочноземельные металлы** – твёрдые вещества с металлическим блеском на свежем срезе (на воздухе срез быстро покрывается желтоватой плёнкой), лёгкие (кроме радия) и более твёрдые, чем щелочные металлы. Кальций довольно твёрдый, не режется ножом, стронций и барий

мягче. Барий по твёрдости похож на свинец, но в отличие от него при разрезании крошится на отдельные кристаллы.

При внесении щелочноземельных металлов или их соединений в бесцветное пламя появляется характерная окраска пламени: кирпично-красная — за счёт ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , карминово-красная — благодаря  $\text{Sr}^{2+}$ , желтовато-зелёная —  $\text{Ba}^{2+}$ . Физические свойства простых веществ, образованных элементами IIА-группы, указаны в таблице 50.

**Таблица 50. Физические свойства металлов, образованных элементами IIА-группы**

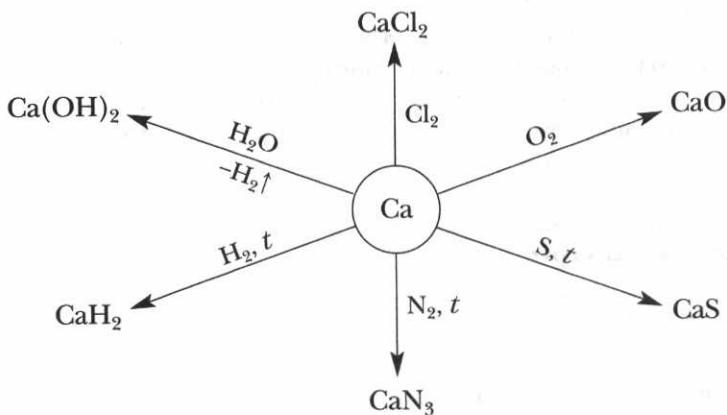
Элемент	Кристаллическая решётка	Цвет	$\rho, \text{ г/см}^3$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
Be	Гексагональная	Серебристо-серый	1,85	1285	2970
Mg	Гексагональная	Серебристо-белый	1,74	651	1107
Ca	Кубическая гранецентрированная или гексагональная	Серебристо-белый	1,54	850	1480
Sr	Кубическая гранецентрированная	Серебристо-белый	2,63	770	1380
Ba	Кубическая объёмноцентрированная	Серебристо-белый	3,76	710	1640
Ra	Кубическая объёмноцентрированная	Серебристо-белый	6	960	1536

Все элементы IIА-группы, и особенно щелочноземельные металлы, являются *активными восстановителями*. Химические свойства щелочноземельных металлов на примере кальция представлены на схеме 6. Реакции щелочноземельных металлов с галогенами протекают легко даже при обычных условиях. При сгорании на воздухе или в кислороде щелочноземельные металлы образуют *оксиды* (пламя имеет характерную окраску — см. выше), при нагревании взаимодействуют с *серой* (с образованием сульфидов), с *азотом* (с образованием нитридов), с *водородом* (с образованием твёрдых гидридов).

**Задание.** Составьте уравнения перечисленных реакций и укажите условия их осуществления.

Щелочноземельные металлы легко взаимодействуют с *водой* с образованием гидроксида металла (*щёлочки*) и водорода, кальций с холодной водой реагирует сравнительно медленно, но с горячей водой реакция идёт бурно.

### Схема 6. Химические свойства кальция



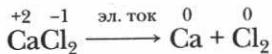
Щелочноземельные металлы активно реагируют с разбавленными кислотами с образованием соли и водорода, но при этом, как и в случае щелочных металлов, параллельно происходит взаимодействие щелочноземельного металла с водой.

С концентрированными растворами кислот или с кислотами, являющимися сильными окислителями ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), атом азота (серы), находящийся в высшей степени окисления (в  $\text{HNO}_3$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), восстанавливается — и образуются соль, продукт восстановления азота или серы ( $\text{N}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{S}$  соответственно), и вода.

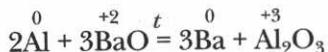
Щелочноземельные металлы активно взаимодействуют с растворами солей, но снова, как и в случае щелочных металлов, происходит не замещение металла в составе соли, а реакция щелочноземельного металла с водой раствора.

**Задание.** Составьте уравнения перечисленных выше реакций и укажите условия их протекания.

Кальций и стронций получают электролизом расплавов хлоридов:

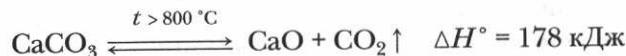


Барий высокой чистоты получают из оксида бария методом алюмотермии:



#### Соединения щелочноземельных металлов

**Оксид кальция** (негашёная известь)  $\text{CaO}$  — белое кристаллическое вещество, гигроскопичное. Обычно его получают термическим разложением карбоната кальция (мела или известняка):



Оксид кальция энергично реагирует с водой с образованием гидроксида кальция (рис. 62). При этом часть воды превращается в пар, а кусочки извести рассыпаются в рыхлую массу гидроксида кальция:



**Гидроксид кальция** (гашёная известь)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – белое кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (0,16 г на 100 г воды при 20 °C). При нагревании разлагается без плавления. Раствор гидроксида кальция – **известковая вода** – является щёлочью, хотя концентрация гидроксид-анионов невысока вследствие его малой растворимости. Помутнение известковой воды при пропускании углекислого газа – известная вам **качественная реакция** на углекислый газ.

Гашёную известь  $\text{CaO}$  в смеси с песком и водой (известковый раствор) используют в строительстве. Эта смесь постепенно затвердевает, т. к. гидроксид кальция поглощает углекислый газ из воздуха, в результате чего образуется карбонат кальция. Одновременно образуются силикаты кальция за счёт реакции взаимодействия гидроксида кальция с диоксидом кремния (песок). Вследствие незначительного содержания углекислого газа в воздухе процесс затвердевания известкового раствора идёт довольно медленно.

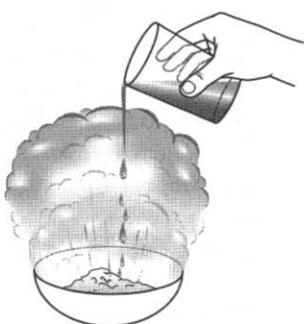


Рис. 62. Реакция гашения извести

■ **Сульфат кальция двухводный** (дигидрат)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – белое кристаллическое вещество, хорошо известное как **гипс**. При нагревании до 125–130 °C гипс теряет примерно три четверти содержащейся в нём кристаллизационной воды и переходит в другой кристаллогидрат сульфата кальция –  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – **алебастр**. Алебастр используется в строительстве, медицине и для изготовления декоративных изделий. При смешивании алебастра с водой последняя присоединяется к кристаллогидрату, вся масса отвердевает (происходит кристаллизация) и вновь образуется гипс.

**Карбонат кальция**  $\text{CaCO}_3$  – мел, мрамор, известняк, кальцит (исландский шпат).

**Нитрат кальция**  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  – кальциевая селитра.

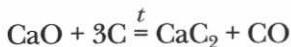
**Ортофосфат кальция**  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  – фосфорит, или фосфоритная мука, используется как фосфорное удобрение.

**Хлорид кальция**  $\text{CaCl}_2$  – в виде 10%-го раствора используется в медицине. Обычно его назначают перед операциями, т. к. ионы  $\text{Ca}^{2+}$  способствуют хорошей сворачиваемости крови. Чистый безводный хлорид кальция чрезвычайно гигроскопичен, поэтому широко применяется в лабораторной практике как осушитель.

**Карбид кальция**  $\text{CaC}_2$  – белое кристаллическое вещество, используется для получения ацетилена:



Карбид кальция получают в электропечах нагреванием оксида кальция с углём до 2500 °C:



**Гидроксид бария**  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — белое кристаллическое вещество. Его раствор называют баритовой водой и используют как реагент для обнаружения углекислого газа.

**Сульфат бария**  $\text{BaSO}_4$  («баритовая каша») используется в рентгенографии и рентгеноскопии желудка. Эта область применения основана на сильной способности сульфата бария поглощать рентгеновские лучи. Сульфат бария нетоксичен, т. к. не растворяется в воде и кислотах, поэтому в организме ионы  $\text{Ba}^{2+}$  практически не высвобождаются. Другие соединения бария, а также стронция, ядовиты.

### Жёсткость воды

**Жёсткость воды** — свойство воды, обусловленное наличием в ней ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Жёсткая вода обладает рядом неприятных свойств: в ней не мылится мыло, так как при этом образуются нерастворимые соли кальция и магния (стеараты кальция и магния), при кипячении жёсткой воды на стенах сосуда образуется накипь и т. д. Жёсткую воду нельзя использовать в некоторых технологических процессах, например при крашении тканей. Поэтому актуальной задачей науки является «умягчение» воды.

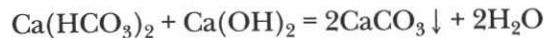
**Проблема.** Как в домашних условиях избавиться от накипи в электрическом чайнике?

■ Различают временную и постоянную жёсткость воды. **Временная жёсткость воды** обусловлена присутствием в ней катионов кальция и магния вместе с гидрокарбонатами. Такую жёсткость воды можно устраниć простым кипячением:

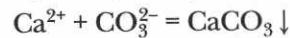


Ионы кальция оказываются связанными с карбонат-ионами в форме осадка — карбоната кальция. Концентрация ионов кальция в воде (в растворе) значительно уменьшается, и она становится мягкой.

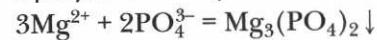
Другой способ перевода ионов кальция в осадок — добавление к жёсткой воде известковой воды. В этом случае кислая соль переходит в среднюю:



Этот способ едва ли пригоден в быту, но возможны другие доступные варианты осаждения ионов кальция или магния. Например, при взаимодействии жёсткой воды с раствором карбоната натрия выпадает осадок карбоната кальция:



**Постоянная жёсткость воды** обусловлена наличием в ней катионов кальция и магния вместе с дигидрофосфат-ионами, хлорид-ионами, нитрат-ионами и др. С таким видом жёсткости воды можно справиться только за счёт **реакций ионного обмена**, в результате которых ионы магния и кальция переходят в осадок:



Применение реакций ионного обмена в качестве метода устранения жёсткости воды получило широкое распространение. В этой методике используется способность не-

которых природных и искусственных высокомолекулярных соединений — **ионитов** — обменивать входящие в их состав ионы на ионы, находящиеся в растворе. По характеру обмениваемых ионов среди ионитов различают **катиониты** и **аниониты**. Катионитами являются алюмосиликаты типа цеолитов (например,  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), искусственно приготовленные гидратированные алюмосиликаты (пермутиты), ряд силикатов и др.

**Основные понятия.** Элементы ПА-группы и их соединения • Щелочноземельные металлы • Жёсткость воды (временная, постоянная) • Иониты

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Охарактеризуйте основные химические особенности щелочноzemельных металлов.
- 2. С какими из перечисленных веществ реагирует магний: хлором, водой, серой, фосфором, концентрированной азотной кислотой, этанолом? Составьте уравнения реакций.
- 3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений веществ:
  - а) кальций → оксид кальция → гидроксид кальция → нитрат кальция → карбонат кальция → оксид кальция → силикат кальция;
  - б) магний → оксид магния → хлорид магния → нитрат магния → оксид магния → ортофосфат магния;
  - в) кальций → гидроксид кальция → карбонат кальция → гидрокарбонат кальция → карбонат кальция → оксид кальция.
- 4. В трёх бюксах без этикеток находятся хлорид кальция, хлорид стронция и хлорид бария. Как, не используя иных реагентов, можно идентифицировать вещества?
- 5. Суточная потребность человеческого организма в кальции составляет 0,7 г. Массовая доля кальция в коровьем молоке составляет приблизительно 0,13 %. Какова масса молока, которое следовало бы ввести в суточный рацион для удовлетворения потребности организма в кальции при условии, что человек не получал бы кальций с другими продуктами?
- 6. Одним из способов промышленного получения кальция является нагревание его оксида с алюминием в вакууме. Вычислите массы алюминия и негашёной извести с массовой долей оксида кальция 96 %, которые потребуются для получения кальция массой 1 т.

## Практическая работа № 7

### Жёсткость воды и способы её устранения

**Цель работы:** научиться устранять жёсткость воды различными способами.

**Ход работы**

**Опыт 1. Получение раствора гидрокарбоната кальция.** Соберите прибор для получения углекислого газа, изображённый на рисунке 60, б. В стакан налейте 20 мл известковой воды. В пробирку поместите кусочки мрамора и добавьте к ним 3–4 мл разбавленной соляной кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец трубы опустите в стакан с известковой водой. Обратите внимание на изменения, происходящие в стакане при пропускании газа. Как их объяснить? Раствор гидрокарбоната кальция, получившийся в стакане, является примером воды с карбонатной (временной) жёсткостью. Им можно воспользоваться в дальнейших опытах.

**Опыт 2. Устранение карбонатной (временной) жёсткости кипячением.** В пробирку налейте 2 мл раствора гидрокарбоната кальция, нагрейте её до кипения и поставьте в штатив. Что наблюдаете? Можно ли воспользоваться кипячением для устранения временной жёсткости?

**Опыт 3. Устранение временной жёсткости с помощью химических реагентов.** В две пробирки налейте по 1 мл раствора гидрокарбоната кальция. В первую пробирку добавьте 1 мл раствора карбоната натрия, а во вторую – 1 мл известковой воды. Какие изменения наблюдаете? Можно ли использовать эти реагенты для смягчения воды?

**Опыт 4. Устранение некарбонатной (постоянной) жёсткости воды с помощью реагентов.** В качестве воды с некарбонатной (постоянной) жёсткостью воспользуйтесь раствором хлорида кальция. Повторите с этим раствором реакции из опыта 3. Сравните результаты опытов.

**Опыт 5. Изучение свойств жёсткой воды.** В две пробирки налейте по 1 мл растворов гидрокарбоната кальция и хлорида кальция. Добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора мыла. Закройте пробирки пробками и встряхните. Что наблюдаете?

Составьте отчёт о работе в виде таблицы, в которой укажите названия опытов, наблюдения, уравнения реакций в ионной форме, названия продуктов реакций и выводы.

Сформулируйте общий вывод о способах устранения жёсткости воды.

## § 50. Краткая характеристика элементов IIIA-группы. Алюминий и его соединения

**?** Повторите материал об алюминии из учебника химии для 9 класса.

Перечислите химические свойства алюминия.

Какие свойства алюминия делают его одним из важнейших металлов в промышленности и в быту?

III группа подразделяется на IIIA-группу (*p*-элементы) и IIIB-группу (*d*- и *f*-элементы – Sc, Y, La и лантаноиды, Ac и актиноиды). IIIA-группу образуют элементы бор, алюминий, галлий, индий и таллий. Все они относятся к *p*-элементам (табл. 51).

**Таблица 51. Основные характеристики элементов IIIA-группы**

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Электронная конфигурация внешнего электронного слоя атома
Бор B	0,091	800,6	2,04	$2s^2 2p^1$
Алюминий Al	0,143	577,4	1,61	$3s^2 3p^1$
Галлий Ga	0,139	578,8	1,81	$4s^2 4p^1$
Индий In	0,166	558,3	1,78	$5s^2 5p^1$
Таллий Tl	0,171	589,3	1,62	$6s^2 6p^1$

■ В IIIA-группе появляется так называемая **вторичная периодичность**. Изменение основных параметров элементов происходит немонотонно. Это обусловлено проникновением внешних *S*-электронов под «экран» *3d*-электронов в атомах галлия и под двойной «экран» *4f*- и *5d*-электронов в атомах таллия. Аналогичная ситуация наблюдается в IVA-группе.

**Бор** является неметаллическим элементом. В этом отношении он напоминает кремний (проявляется диагональное сходство элементов периодической системы). Для бора характерны соединения, в которых его степень окисления равна +3. Отрицательные степени окисления атомы бора проявляют редко. Высшим оксидом бора является  $B_2O_3$ , имеющий кислотный характер, высшим гидроксидом является борная кислота  $H_3BO_3$  – слабый электролит. Соединения бора с водородом называют **боранами**. Простейшее водородное соединение  $BH_3$  в обычных условиях не существует. Ряд боранов открывает  $B_2H_6$  – **диборан**. По свойствам и по способам получения бораны напоминают силаны.

Важнейшим элементом IIIA-группы является **алюминий**.

**Задание.** Напишите электронные формулы и схемы внешнего энергетического уровня атома алюминия в стационарном и возбуждённом состоянии.

В соединениях алюминий всегда трёхвалентен (степень окисления равна +3). Высшим оксидом алюминия является амфотерный оксид  $Al_2O_3$ . Высший гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  – амфотерен. Известно водородное соединение алюминия – гидрид алюминия (алан)  $AlH_3$  – белый порошок.

По распространённости в природе алюминий занимает четвёртое место после кислорода, кремния и водорода и является самым распространённым

металлическим элементом на Земле. Основная масса алюминия сосредоточена в алюмосиликатах. Продукт разрушения алюмосиликатов — глина, состоящая преимущественно из каолинита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Обычно глина содержит примесь соединений железа, придающую ей бурый цвет. Иногда встречается белая глина, или каолин, не содержащая этой примеси. Именно поэтому алюминий называли «серебром из глины». Из других минералов наибольшее распространение имеют бокситы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

**Проблема.** Почему, несмотря на широкое распространение в земной коре соединений алюминия, на первом месте среди металлов по объёму производства находится железо?

### Алюминий — простое вещество

Кристаллическая решётка алюминия — металлическая, кубическая, гранецентрированная. Химическая связь — металлическая. Алюминий — серебристо-белый металл (из-за тонкой и прочной поверхностной плёнки оксида кажется матово-белым). Его плотность составляет  $2,7 \text{ г}/\text{см}^3$  (лёгкий металл), он легкоплавкий ( $t_{\text{пл}} = 660^\circ\text{C}$ ).

**Химические свойства алюминия.** Алюминий взаимодействует со многими простыми веществами.

Алюминиевый порошок сгорает в кислороде с образованием оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и выделением такого большого количества теплоты, что температура в системе достигает  $3000\text{--}3500^\circ\text{C}$ . Алюминий обладает высоким сродством к кислороду, и образование этого соединения энергетически выгодно.

При нагревании алюминий легко взаимодействует с серой. Алюминиевый порошок реагирует с галогенами (для реакции с металлическим иодом требуется катализатор — капля воды или нагревание), легко сгорает в атмосфере хлора. Кусочек алюминия без оксидной плёнки бурно реагирует с бромом. Обе эти реакции идут без нагревания.

При сильном нагревании ( $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ ) алюминий (без оксидной плёнки) реагирует с азотом с образованием нитрида алюминия; при  $1500\text{--}1700^\circ\text{C}$  взаимодействует с углеродом (графитом) с образованием карбида алюминия. Алюминий непосредственно не реагирует с водородом, гидрид алюминия получают косвенным путём.

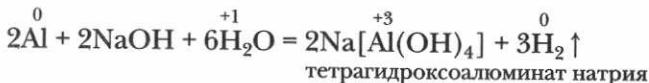
Алюминий также вступает в ОВР со сложными веществами, если механическим образом или амальгамированием снять предохраняющее действие оксидной плёнки. Алюминий энергично взаимодействует с водой с выделением водорода, вступает в реакции замещения с галогеноводородными кислотами, а также с разбавленной серной и азотной кислотами с образованием солей. С разбавленной азотной кислотой (2–3 моль/л) алюминий взаимодействует с образованием нитрата алюминия, нитрата аммония и воды, но в качестве окислителя здесь выступает нитрат-ион, а не ион гидроксония.



**Задание.** Составьте уравнения в электронно-ионной форме, укажите степени окисления окислителей и восстановителей для всех перечисленных реакций.

Алюминий не реагирует с концентрированными азотной и серной кислотами без нагревания, т. к. на поверхности металла образуется защитная оксидная пленка (алюминий пассивируется).

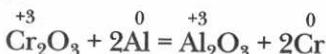
Алюминий энергично взаимодействует и с растворами щелочей, разрушающих оксидную пленку на поверхности алюминия. В результате образуются комплексные соединения алюминия и выделяется водород:



Алюминий восстанавливает катионы менее активных металлов (металлов, стоящих в ряду напряжений правее алюминия) из растворов солей.

При этом параллельно происходит взаимодействие лишённого оксидной пленки алюминия с водой.

Вследствие высокого сродства к кислороду алюминий активно восстанавливает многие металлы из оксидов (**алюмотермия**). Эти реакции обычно сопровождаются выделением большого количества тепла и повышением температуры до 1200–3000 °С:



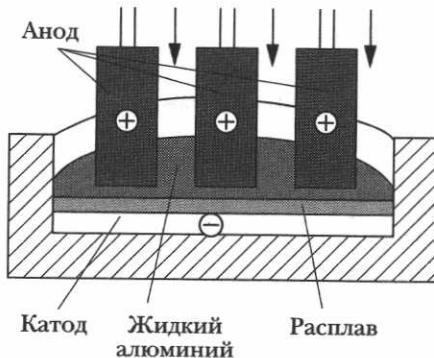
Алюмотермия как метод получения металлов была предложена Н.Н. Бекетовым в 1859 г. Её используют для получения Mn, Cr, V, W, Sr, Ba, в производстве ферросплавов.

■ **Получение алюминия.** Впервые алюминий был получен в 1825 г. датским физиком Г.-Х. Эрстедом (рис. 63).

Основным сырьём для современного промышленного производства алюминия служат бокситы и нефелин, содержащие глинозём  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Алюминий получают электролизом расплава глинозёма в расплавленном криолите  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , который получают искусственно, проводя реакцию взаимодействия  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , HF и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Процесс осуществляется в электролизёре, где находится 6–8 % глинозёма и 92–94 % криолита. Последний в ходе электролиза не расходуется.

Электролиз проводится при температуре

800–1000 °С и требует больших энергетических затрат. На получение 1 т алюминия расходуется 13–17 тыс. КВт · ч энергии. Такой расход оправдан только при наличии дешёвой электроэнергии, например от гидроэлектростанции.



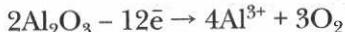
**Рис. 63.** Схема получения алюминия электролизом расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$

На электродах осуществляются следующие процессы:

Катод (-) (восстановление):



Анод (+) (окисление):



Вторичная реакция на аноде:



Применение алюминия основано на его свойствах. По широте применения сплавы алюминия занимают второе место после чугуна и стали. Сплавы алюминия широко используются в автомобилестроении, судостроении, авиационной технике. Основные направления использования алюминия и его сплавов представлены на рисунке 64.

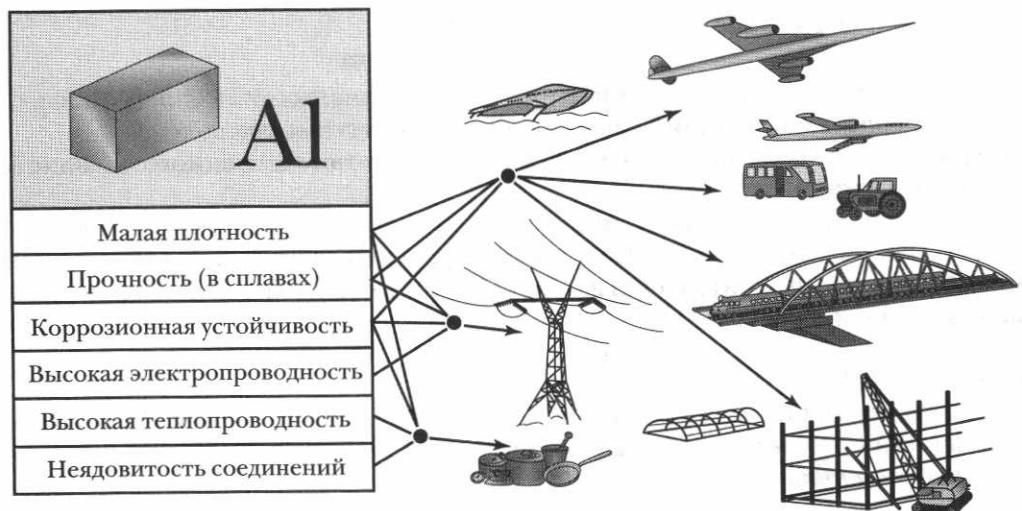
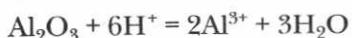


Рис. 64. Основные направления использования алюминия и его сплавов

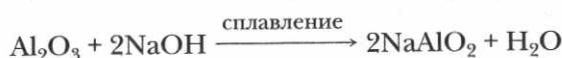
### Соединения алюминия

**Оксид алюминия**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – вещество с атомной кристаллической решёткой, представлен пятью различными модификациями:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ . Чаще других встречается очень твёрдая кристаллическая  $\alpha$ -форма оксида алюминия – **корунд**. Высокая прочность связи Al–O в этой модификации объясняет химическую стойкость, огнеупорность и твёрдость этого вещества.

При комнатной температуре кристаллическая форма оксида алюминия (корунд) не реагирует с водой, кислотами, щелочами. Однако аморфный оксид алюминия проявляет амфотерность, взаимодействуя с кислотами и щелочами:



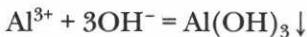
При сплавлении со щелочами образуются безводные **метаалюминаты**:



■ **Применение.** Основная область применения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — производство металлического алюминия. Кроме того, из оксида алюминия изготавливают огнеупорную и химически стойкую керамику. Разработана технология прозрачной корундовой керамики.

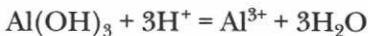
Корунд используется в качестве абразивного материала, т. к. по твёрдости уступает лишь алмазу (твёрдость корунда — 9 баллов по шкале Мооса, у алмаза — 10 баллов). Чистый корунд бесцветен, однако примеси в нём оксидов  $d$ -элементов придают минералу характерную окраску. Например, наличие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  обусловливает красное окрашивание. Красный корунд называют рубином. Ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  обусловливают синюю окраску (сапфир), примеси марганца — фиолетовую окраску (аметист). Искусственно выращенные рубины применяются для изготовления лазеров и подшипников для точных механизмов.

**Гидроксид алюминия**  $\text{Al}(\text{OH})_3$  — полимерное соединение, имеющее слоистую кристаллическую решётку. В лаборатории его получают из солей алюминия:



Данное уравнение и указанные формулы условны. Например, осадок включает большое количество молекул воды, и его состав точнее выражает формулу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксид алюминия — типичное амфотерное соединение: он взаимодействует и с кислотами, и с щелочами:



**Соли алюминия** — это, как правило, бесцветные кристаллические вещества. Из них растворимы в воде нитрат, галогениды (кроме фторида), сульфат и ацетат алюминия (см. таблицу растворимости солей). В водном растворе соли алюминия легко подвергаются гидролизу (с кислой реакцией среды):



**Проблема.** Почему в таблице растворимости отсутствуют сведения о растворимости сульфида, сульфита, карбоната и силиката алюминия?

**Хлорид алюминия**  $\text{AlCl}_3$  в больших количествах используется в органическом синтезе в качестве катализатора.

**Сульфат алюминия** обычно применяется для первичной очистки воды (хлопья гидроксида алюминия увлекают в осадок различные примеси):



**Квасцы** — двойные соли, имеющие состав:  $\text{Me}^+\text{Me}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me}^+$  — однозарядный ион ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  и т. д.), а  $\text{Me}^{3+}$  — трёхзарядный ион (например,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Широко распространены алюмокалиевые ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и алюмоаммонийные ( $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) квасцы.

**Основные понятия.** Алюминий • Соединения алюминия (оксид, гидроксид, соли) • Корунд • Алюмотермия

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Перечислите, на каких свойствах алюминия основано его использование: а) в самолётостроении; б) в производстве электропроводов; в) в металлургии. Назовите другие области применения алюминия и обоснуйте его использование.
- 2. С какими из перечисленных веществ реагирует алюминий: хлором, серой, азотом, водой, концентрированной серной кислотой, гидроксидом натрия, хлоридом калия, хлоридом олова (II)? Напишите уравнения возможных реакций, схематически обозначьте переход электронов.
- 3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочки превращений веществ:  
алюминий → хлорид алюминия → гидроксид алюминия → оксид алюминия → метаалюминат натрия → нитрат алюминия → оксид алюминия → алюминий.
- 4. Сравните алюминий и кремний по реакционной способности и характеру взаимодействия: а) с кислотами; б) со щелочами; в) с растворами солей.
- 5. В двух склянках без этикеток находятся растворы гидроксида калия и хлорида алюминия. Как без помощи других реагентов идентифицировать вещества? Составьте ионные уравнения реакций.
- 6. Вычислите массу алюминия, который требуется растворить в избытке раствора гидроксида натрия, чтобы получить водород объёмом 4,48 л (н. у.).
- 7. Электролитическим методом из 2 т глинозёма ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) удаётся получить 1 т алюминия. Вычислите выход алюминия от теоретически возможного.

**Практическая работа № 8**

**Исследование свойств соединений алюминия и цинка**

**Цель работы:** изучить свойства соединений алюминия и цинка.

**Ход работы**

**Опыт 1. Получение гидроксида алюминия и доказательство его амфотерности.** В две пробирки налейте по 1 мл раствора соли алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  или  $\text{AlCl}_3$ , аккуратно по каплям добавляйте в каждую пробирку раствор гидроксида натрия (примерно 0,5 мл) до появления белого студенистого осадка. В одну пробирку с осадком добавляйте избыток раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в другую – избыток раствора  $\text{NaOH}$ . Что наблюдаете?

**Опыт 2. Получение гидроксида цинка и доказательство его амфотерности.** Проделайте аналогичный предыдущему опыт с раствором соли цинка ( $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnSO_4$  или  $ZnCl_2$ ). Сравните результаты опытов 1 и 2 и сделайте вывод.

**Опыт 3. Осаждение гидроксидов цинка и алюминия, получение аммиачного комплекса цинка.** В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, в другую – 1 мл раствора соли цинка. К каждой пробе добавьте примерно по 1 мл раствора хлорида аммония  $NH_4Cl$  и по каплям добавляйте раствор аммиака ( $NH_3 \cdot H_2O$ ). Что наблюдаете?

**Опыт 4. Получение фосфатов алюминия и цинка.** В одну пробирку налейте 1 мл раствора соли алюминия, в другую – 1 мл раствора соли цинка. В обе пробирки добавьте по 1 мл раствора гидрофосфата натрия  $Na_2HPO_4$ . Попробуйте растворить полученные осадки сначала в уксусной кислоте, а затем в любой сильной кислоте (например, в соляной).

**Опыт 5. Замещение меди алюминием.** В пробирку поместите хлорид меди (II) (примерно  $0,5\text{ см}^3$ ). Растворите хлорид меди (II), добавляя по каплям воду. Что изменяется при растворении соли? Получив примерно 2 мл раствора, опустите в него 1–2 гранулы алюминия. Что наблюдаете?

**Опыт 6. Пассивирование алюминия сульфатом меди(II) и его активизация хлоридами.** В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди  $CuSO_4$ . В раствор опустите 1–2 гранулы алюминия. Отметьте происходящие изменения. К полученной реакционной смеси добавьте 1–2 мл раствора хлорида  $NaCl$ . Что наблюдаете?

**Опыт 7. Гидролиз солей алюминия.** В одну пробирку налейте 1 мл раствора хлорида алюминия, а в другую – 1 мл раствора соли цинка, и добавьте в обе пробирки несколько капель лакмуса. Какова реакция раствора соли алюминия? Какие наблюдаются изменения?

**Опыт 8. Взаимное усиление гидролиза солей алюминия и карбонатов.** В пробирку налейте 1 мл хлорида алюминия и добавьте 1 мл насыщенного раствора карбоната натрия. Повторите опыт, взяв в качестве исходного вещества растворимую соль цинка. Сравните результаты опытов. Почему нельзя получить карбонат алюминия?

Составьте отчёт, в котором укажите: название опыта, ваши действия, наблюдения, уравнения реакций.

## § 51. Железо. Соединения железа

Приведите примеры  $d$ -элементов.

Какие особенности можно отметить, анализируя строение электронной оболочки атома железа?

Как используется железо в промышленности и технике?

### Железо — химический элемент

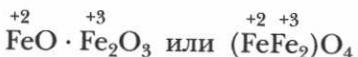
Из  $d$ -элементов наибольшее распространение и практическое значение имеет железо.

**Задание.** Охарактеризуйте положение железа в периодической системе. Изобразите электронную формулу и схему валентного слоя атома железа.

Радиус атома железа составляет 0,124 нм, значение энергии ионизации – 759,3 кДж/моль, значение электроотрицательности – 1,83 (по Полингу). Наиболее устойчивы электронные конфигурации ионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6 4s^0$ ) и  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5 4s^0$ ).

В простых веществах атомы железа находятся в степени окисления, равной нулю. В соединениях железо проявляет степени окисления +2 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe(OH)}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ ) и +3 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe(NO}_3)_3$ ). Можно окислить железо до степени окисления +6, которую оно проявляет в *ферратах*, например в  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Несмотря на существование ферратов калия и бария, *железная кислота* ( $\text{H}_2\text{FeO}_4$ ) не выделена. Под действием кислот ферраты разлагаются.

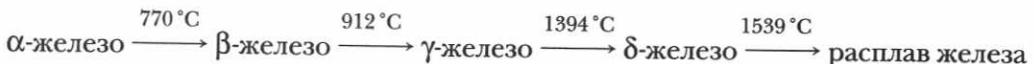
Железо образует оксиды  $\text{FeO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , оба амфотерного характера с явным преобладанием основных свойств. Кроме того, существует двойной оксид железа (III)-железа (II), или железная окалина,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Формулу этого оксида можно записать иначе:



Гидроксиды железа  $\text{Fe(OH)}_2$  и  $\text{Fe(OH)}_3$  являются слабыми электролитами, проявляют амфотерные свойства, но основные заметно преобладают над кислотными.

Среди металлических элементов железо занимает второе место после алюминия по распространённости в земной коре и составляет 4 % от её массы. К важнейшим рудам железа относят *магнитный железняк*, или *магнетит*,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; *красный железняк*, или *гематит*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; *бурый железняк*, или *лимонит*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; *шпатовый железняк*, или *сидерит*,  $\text{FeCO}_3$ ; *железный колчедан*, или *пирит*,  $\text{FeS}_2$ .

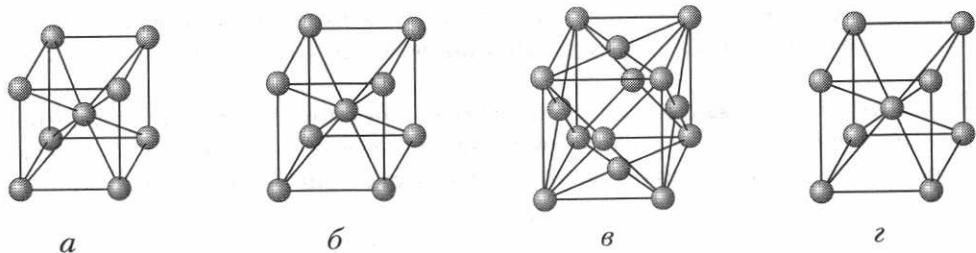
**Аллотропия и физические свойства железа.** Железо образует несколько кристаллических *аллотропных модификаций*, устойчивых при определённых температурах. В обычных условиях стабильно  $\alpha$ -железо. При его нагревании происходит ряд превращений:



Аллотропные модификации железа отличаются друг от друга строением кристаллической решётки (рис. 65) и некоторыми свойствами. Например,  $\gamma\text{-Fe}$  в отличие от  $\alpha\text{-Fe}$  не намагничивается и хорошо растворяет в себе углерод.

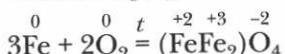
В обычных условиях чистое железо – мягкий, ковкий серебристо-серый металл, тяжёлый ( $\rho = 7,87 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и тугоплавкий ( $t_{\text{пл}} = 1539^\circ\text{C}$ ). В электрохимическом ряду напряжений металлов железо расположено в его средней части и является *металлом средней активности*.

**Химические свойства железа.** При нагревании (особенно в измельченном состоянии) железо взаимодействует практически со всеми неметаллами.



**Рис. 65.** Расположение атомов железа в кристаллических решётках железа:  
 а –  $\alpha$ -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,286 нм); б –  $\beta$ -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,290 нм); в –  $\gamma$ -модификация (решётка кубическая, гранецентрированная, длина связи 0,356 нм); г –  $\delta$ -модификация (решётка кубическая, объёмноцентрированная, длина связи 0,293 нм)

В реакции с кислородом (или при нагревании на воздухе) образуется двойной оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :



Железо реагирует с галогенами. Фтор и хлор окисляют его до  $\text{Fe}^{3+}$ , иод – до  $\text{Fe}^{2+}$ , а в ходе реакции с бромом может образовываться как  $\text{FeBr}_3$ , так и  $\text{FeBr}_2$ .

**?** Составьте уравнения реакций окисления железа, взаимодействия с фтором, хлором, бромом и иодом.

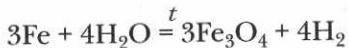
При взаимодействии с азотом, фосфором и углеродом образуются металлообразные соединения нестехиометрического состава (например,  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

При взаимодействии железа с серой (более слабым окислителем, чем  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) образуется сульфид железа (II) или дисульфид железа (II):

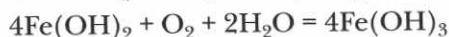


Рассмотрим реакции железа со сложными веществами.

Раскалённое железо реагирует с парами воды, при этом образуется двойной оксид железа (II, III) – железная окалина:



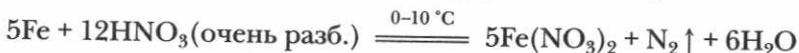
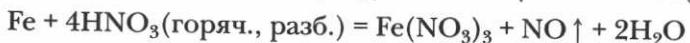
Во влажном воздухе в условиях, близких к стандартным, происходит ржавление железа – оно окисляется кислородом:



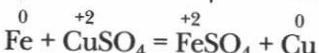
Железо реагирует с кислотами, окисляющими металлы за счёт  $\text{H}^+$ , с выделением водорода. При этом атом железа окисляется до +2 (если бы атом железа приобретал степень окисления, равную +3, то водород в момент выделения восстановил бы железо до +2).

■ Составьте уравнение реакции железа с соляной кислотой. Обозначьте степени окисления окислителя и восстановителя.

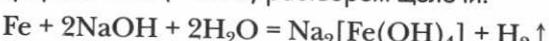
■ Концентрированные серная и азотная кислоты пассивируют железо. Но с разбавленной азотной кислотой железо взаимодействует. При этом в зависимости от концентрации кислоты и температуры может образоваться  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ :



Железо реагирует с растворами солей металлов, расположенных в ряду напряжений правее железа. При этом обычно оно окисляется до +2. Например:



Железо почти не растворяется в щелочах, хотя возможна реакция с кипящим концентрированным (> 50%) раствором щёлочи:

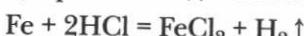


### Соединения железа (II)

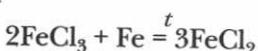
Наиболее распространёнными соединениями железа (II) являются его гидратированные **соли**:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – сульфат железа (II), гептагидрат, или **железный купорос**;  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – сульфат диаммония-железа (II), гексагидрат, или **соль Mora**;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  – хлорид железа (II), тетрагидрат. Эти соединения обычно имеют бледно-зелёную окраску, а в безводном состоянии бесцветны.

Соли железа (II) чаще всего получают:

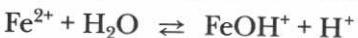
1) при взаимодействии железа с кислотами:



2) восстановлением соединений железа (III) при кипячении в тетрагидрофuranе:

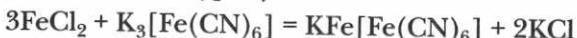


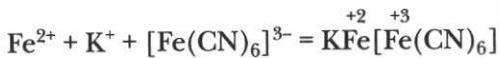
Водные растворы солей железа (II) и нагретые кристаллогидраты подвергаются **гидролизу**, однако он происходит в незначительной степени:



Соединения железа (II) обладают хорошей восстановительной способностью, поэтому удобны для использования в качестве восстановителей в водных растворах.

**Качественной реакцией** на ион  $\text{Fe}^{2+}$  является взаимодействие солей железа с красной кровянной солью  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Образуется малорастворимое соединение с интенсивной синей окраской – гексацианоферрат (III) железа (II)-калия, или турнбулева синь:



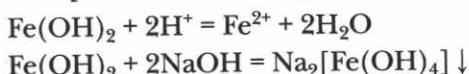


**Проблема.** Как объяснить способность железа к комплексообразованию?

 **Демонстрационный опыт 1. Качественная реакция на ион  $\text{Fe}^{2+}$ .**

В пробирку наливаем 3 мл раствора соли железа (II) и по каплям добавляем раствор красной кровянной соли. Для наблюдения опыта используем белый экран.

**Гидроксид железа (II)** –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – белое, иногда с зеленоватым оттенком, нерастворимое в воде вещество. Легко окисляется на воздухе, особенно в присутствии влаги (см. *ржавление железа*, с. 115), проявляет амфотерные свойства, хотя основные свойства преобладают. Так, он реагирует с кислотами и концентрированными щелочами (с кипящим раствором  $\text{NaOH}$  при  $w > 50\%$  в инертной атмосфере, например в атмосфере азота):



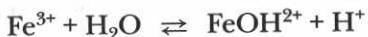
### Соединения железа (III)

Соединения железа (III) получают действием сильных окислителей на металлическое железо или соединения железа (II):

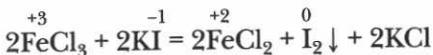


По кислотно-основным свойствам, растворимости, составу и строению кристаллогидратов и другим характеристикам соединения железа (III) близки к соединениям алюминия, что объясняется размерным сходством радиусов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ .

**Соли железа (III)** подвергаются гидролизу сильнее, чем соли железа (II):



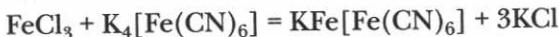
Соли железа (III) могут выступать в роли окислителей:

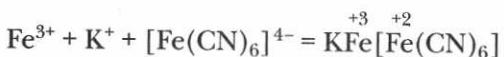


Одной из качественных реакций на ион  $\text{Fe}^{3+}$  является взаимодействие с тиоцианатом калия (натрия, аммония). Признаком реакции служит образование кроваво-красного раствора комплексного соединения железа:



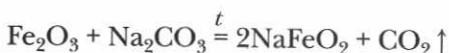
Другой качественной реакцией является взаимодействие с жёлтой кровянной солью –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . При её добавлении к ионам  $\text{Fe}^{3+}$  образуется ярко-синий малорастворимый гексацианоферрат (II) железа (III)-калия, или **берлинская лазурь**:





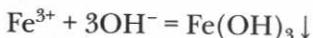
**Демонстрационный опыт 2. Качественная реакция на ион железа(III).** Техника выполнения аналогична технике выполнения демонстрационного опыта 1.

**Оксид железа (III)**  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – устойчивое соединение (при температуре до 1455 °C и атмосферном давлении). Проявляет амфотерные свойства, вступая в реакции с кислотами и щелочами. При сплавлении с основными оксидами или карбонатами щелочных металлов образует **ферриты**:



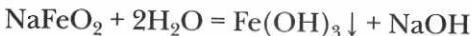
**Задание.** Оксид железа (III) получают прокаливанием гидроксида или нитрата железа (III). Напишите уравнения реакций.

**Гидроксид железа (III)** –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , вещество бурого цвета, выпадающее в осадок при действии щелочей или водного раствора аммиака на растворы, содержащие ионы  $\text{Fe}^{3+}$ :



Строго говоря, в результате этих реакций образуется гидрат переменного состава  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Гидроксид железа (III) – слабое основание. Его амфотерные свойства проявляются только при сплавлении со щелочами и основными оксидами. При этом образуются ферриты, которые под действием воды могут полностью гидролизоваться:



**Основные понятия.** Железо • Соединения железа (оксиды, гидроксиды, соли) • Турнбулева синь • Берлинская лазурь • Ферриты

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Каковы общие особенности строения атомов  $d$ -элементов?
- 2. С какими из перечисленных веществ реагирует железо: серой, водой, разбавленной серной кислотой, соляной кислотой, гидроксидом натрия, кислородом, хлоридом калия, сульфатом меди (II)? Напишите уравнения возможных реакций, схематически обозначьте переход электронов.
- 3. Напишите уравнения реакций окисления железа фтором, хлором, бромом и иодом. Схематически обозначьте переход электронов. В каких случаях железо окисляется наиболее глубоко? Почему?
- 4. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:

- а) железо → хлорид железа(II) → гидроксид железа(II) → гидроксид железа(III) → оксид железа(III) → железо;
- б) железо → хлорид железа(III) → гидроксид железа(III) → сульфат железа(III) → железо → оксиды железа(III) и железа(II) → → железо → карбид железа(III).

□ 5. В четырёх колбах без этикеток находятся растворы сульфата железа(III), сульфата железа(II), сульфата натрия и вода. Как идентифицировать эти вещества? Составьте ионные уравнения реакций.

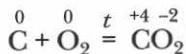
## Производство чугуна и стали

(Дополнительный материал к § 51)

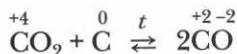
Железо — основной металл по объёму производства и потребления. Практически весь объём добываемого железа используется в виде сплавов. Отрасль промышленности, производящая железо и его сплавы, — **чёрная металлургия**. Источник получения железа — **железная руда**, основными компонентами которой являются минералы — соединения железа:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит, или магнитный железняк),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит, или красный железняк),  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (лимонит, или бурый железняк);  $\text{FeS}_2$  (пирит, или железный колчедан, он же — серный колчедан). Пирит сначала обжигают (см. производство серной кислоты), а огарок ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) используют в производстве чугуна.

Продуктами металлургического производства являются чугун и сталь. Чугун — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет более 2%, а также имеются примеси кремния, фосфора, серы и марганца. Сталь — сплав железа с углеродом, в котором массовая доля углерода составляет менее 2%.

Производство чугуна осуществляют в **доменных печах** (домнах). Дому загружают сначала коксом (восстановителем), а затем послойно — агломератом и коксом. Агломерат — это определённым образом подготовленная руда, спечённая с **флюсом**, веществом, позволяющим избавиться от тугоплавких соединений, присутствующих в руде. Подогретый и обогащённый кислородом воздух вдувается через специальные отверстия (**формы**) в верхнюю часть горна печи, где встречается с раскалённым коксом. В нижней части домны кокс сгорает, образуя  $\text{CO}_2$ :

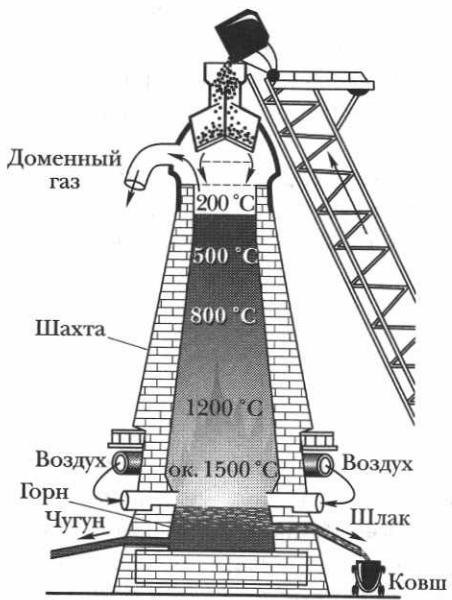


Затем углекислый газ поднимается вверх, проходит сквозь слои накалённого кокса, взаимодействует с ним и превращается в  $\text{CO}$ :



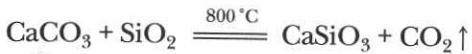
Благодаря тому что в горне сохраняется высокая температура, горение кокса и образованиеmonoоксида углерода происходит очень быстро.

Доменной печи придают такую форму (профиль), чтобы образующиеся внизу газы равномерно распределялись как по горизонтальному сечению, так и по высоте печи,



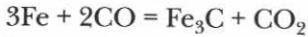
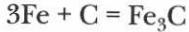
**Рис. 66.** Схема устройства доменной печи

В руде присутствует пустая порода, образованная главным образом тугоплавким кремнезёром ( $\text{SiO}_2$ ). Для превращения его в легкоплавкие соединения к руде добавляется флюс. Обычно это известняк. При взаимодействии его с кремнезёром образуется силикат кальция, который легко отделяется в виде шлака:



При восстановлении руды железо оказывается в твёрдом состоянии. Постепенно оно опускается в более горячую часть печи, становится жидким, и тогда в нём сравнительно хорошо растворяется углерод. При кристаллизации такого раствора образуется чугун — сплав железа с углеродом. Затем чугун тоже плавится и стекает в нижнюю часть домны, а жидкие шлаки собираются на поверхности чугуна, предохраняя его от окисления. Чугун и шлаки периодически выпускают через особые отверстия.

Чугун обладает высокой хрупкостью из-за большого содержания в нём карбида железа, или цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), который образуется в результате побочных реакций:

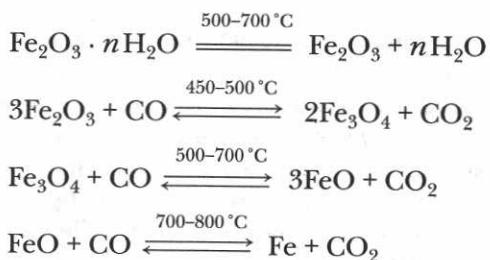


В чугуне содержатся примеси серы и фосфора. Сера ухудшает текучесть чугуна и вызывает **красноломкость** стали — хрупкость при нагревании до температуры красного каления. Фосфор вызывает **хладноломкость** стали — хрупкость при обычной температуре.

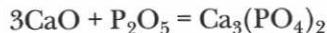
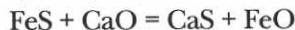
Процесс получения стали из чугуна заключается в уменьшении содержания углерода в сплаве и возможно более полном удалении примесей — серы и фосфора, а также в доведении содержания кремния, марганца и других элементов до требуемых пределов. Для

омывая непрерывно движущиеся сверху плавильные материалы. Их загружают в печь порциями через засыпной аппарат (рис. 66). Данный аппарат устроен так, чтобы доменные газы не могли вырваться при загрузке печи в атмосферу. Герметичность обеспечивается за счёт того, что плавильные материалы поступают сначала в верхнюю воронку, а из неё при опускании конуса — в нижнюю. При опорожнении нижней воронки сообщение с атмосферой закрыто конусом верхней воронки.

Руда последовательно претерпевает следующие превращения:



удаления из сплава части углерода последний окисляют до CO и CO<sub>2</sub> и устраниют из реакционной зоны. Кремний, марганец, хром и другие металлы, окисляясь, переходят в шлак в виде SiO<sub>2</sub>, MnO и т. д. Для наилучшего удаления примесей серы и фосфора в чугун добавляют известняк или известь. Сера, содержащаяся в чугуне в виде FeS, и образовавшийся при окислении P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> реагируют с оксидом кальция (CaO). Образующиеся сульфид и фосфат кальция переходят в шлак:



## § 52. Характеристика отдельных *d*-элементов и их соединений

**?** Каковы химические особенности *d*-элементов?

Как меняется химическая активность *d*-элементов в подгруппах с увеличением порядкового номера элементов?

Как меняются кислотно-основные свойства у оксидов и гидроксидов *d*-элементов с увеличением их степеней окисления?

### Хром, марганец, медь, серебро, цинк, ртуть как элементы

Одним из изученных нами *d*-элементов является железо. Рассмотрим свойства и некоторых других *d*-элементов и их соединений. Из множества *d*-элементов остановим свой выбор на тех из них, которые играют большую роль в повседневной жизни, имеют большое промышленное значение. Именно поэтому мы более подробно изучим свойства хрома, марганца, меди, серебра, цинка и ртути. Основные параметры этих элементов приведены в таблице 52.

**?** Укажите положение перечисленных *d*-элементов в периодической системе химических элементов. В атомах каких из этих элементов полностью заполнен *d*-подуровень?

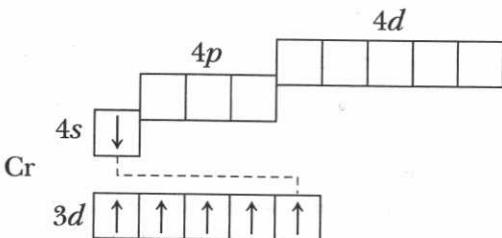
Таблица 52. Основные параметры некоторых *d*-элементов

Элемент	Радиус атома, нм	Энергия ионизации, кДж/моль	Электроотрицательность (по Полингу)	Электронная конфигурация валентного слоя атома
1	2	3	4	5
Хром Cr	0,127	652,7	1,66	3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
Марганец Mn	0,130	717,4	1,55	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Железо Fe	0,126	759,3	1,83	3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
Медь Cu	0,128	754,4	1,90	3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>

1	2	3	4	5
Серебро Ag	0,144	731,0	1,93	$4d^{10}5s^1$
Цинк Zn	0,133	906,4	1,65	$3d^{10}4s^2$
Ртуть Hg	0,248	403,0	0,82	$5d^{10}6s^2$

В невозбуждённых атомах меди, серебра и хрома наблюдается явление «провала» электрона. Рассмотрим это явление на примере атома хрома.

Ожидаемая электронная конфигурация валентного слоя атомов хрома –  $3d^44s^2$ . Если на  $d$ -подуровень попадёт ещё один электрон, то  $d$ -подуровень будет наполовину завершён, возникает более устойчивая конфигурация. Это происходит за счёт перемещения одного электрона с  $4s$ -подуровня. Поэтому реальная электронная конфигурация атомов хрома  $3d^54s^1$ :



Аналогично, чтобы в случае меди  $d$ -подуровень оказался полностью заполненным, с  $4s$ -подуровня электрон переходит на  $3d$ -подуровень и электронная конфигурация меди в невозбуждённом состоянии не  $3d^94s^2$ , а  $3d^{10}4s^1$ . Такое же явление характерно и для атомов серебра ( $4d^{10}5s^1$ ) и золота ( $5d^{10}6s^1$ ).

■ Явление «провала» электрона характерно и для некоторых других  $d$ -элементов. В атомах девяти  $d$ -элементов – Cr, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au – на внешнем энергетическом уровне всего один  $s$ -электрон, а в атомах Pd вообще нет электронов на внешнем энергетическом уровне ( $4d^{10}5s^0$ ).

Наиболее характерные степени окисления рассматриваемых нами  $d$ -элементов приведены в таблице 53.

■ Хром в степени окисления +2 встречается реже и легко окисляется. Относительно марганца можно сказать, что встречаются соединения со степенью окисления марганца +6, например мanganат калия –  $K_2MnO_4$ . Существуют и соединения, в которых марганец находится в степени окисления +3 ( $MnO(OH)$ ,  $Mn_2O_3$ ) и +5 ( $Na_3MnO_4$ ).

**Таблица 53. Характерные степени окисления d-элементов в соединениях**

Элемент	Характерные степени окисления с примерами соединений	Элемент	Характерные степени окисления с примерами соединений
Cr	+2 CrO, CrCl <sub>2</sub> , CrSO <sub>4</sub> +3 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrCl <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +6 CrO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cu	+1 Cu <sub>2</sub> O, CuCl +2 CuO, CuCl <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub>
Mn	+2 MnO, MnCl <sub>2</sub> , MnSO <sub>4</sub> +4 MnO <sub>2</sub> , MnO(OH) <sub>2</sub> +7 Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , KMnO <sub>4</sub>	Ag	+1 Ag <sub>2</sub> O, AgCl, AgNO <sub>3</sub>
Zn	+2 ZnO, ZnSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> [Zn(OH) <sub>4</sub> ]	Hg	+1 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> +2 HgO, HgCl <sub>2</sub>

Медь чаще всего проявляет степень окисления +2, соединения со степенью окисления меди +1 неустойчивы и легко окисляются. В очень редких случаях медь и серебро могут находиться в степени окисления +3.

Ртуть может иметь степень окисления +1 в соединениях, имеющих связь  $-Hg-Hg-$  (например,  $Hg_2Cl_2$ ).

Распространённость перечисленных элементов в природе приведена в таблице 54.

**Таблица 54. Распространение в природе меди, серебра, хрома и марганца**

Элемент	Содержание в земной коре, массовые доли в %	Основные минералы
Хром Cr	0,02	Хромит $Fe(CrO_2)_2$
Марганец Mn	0,09	Пиролузит $MnO_2$ , родохрозит $MnCO_3$
Медь Cu	0,01	Халькопирит $CuFeS_2$ , халькозин $Cu_2S$ , куприт $Cu_2O$ , малахит $(CuOH)_2CO_3$
Серебро Ag	0,00001	Аргентит $Ag_2S$
Цинк Zn	0,011	Сфалерит (цинковая обманка) $ZnS$ , цинковый шпат $ZnCO_3$
Ртуть Hg	0,000015	Киноварь $HgS$ <i>Примечание: ртуть встречается и в самородном состоянии</i>

## **Хром, марганец, медь, серебро, цинк и ртуть как простые вещества**

**Физические свойства.** Основные параметры перечисленных металлов приведены в таблице 55.

**Медь** – красный, мягкий, ковкий металл, имеет высокую тепло- и электропроводность. Электрическая проводимость меди в 1,7 раза выше алюминия, в 6 раз выше железа и лишь немного уступает электропроводности серебра. Медь относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

**Серебро** – белый, тяжёлый, пластичный металл. Имеет самую высокую среди всех металлов тепло- и электропроводность. Относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

**Хром** – металл серебристо-белого цвета с металлическим блеском. Относится к тяжёлым металлам с достаточно высокой температурой плавления и кипения.

**Марганец** – серебристо-белый или светло-серый металл, более твёрдый и хрупкий по сравнению с железом.

**Цинк** – серебристо-белый металл. При комнатной температуре хрупок, но при нагревании до 100–150 °C приобретает пластичность.

**Ртуть** при обычных условиях жидкая – это единственный жидкий при обычных условиях и самый легкоплавкий металл.

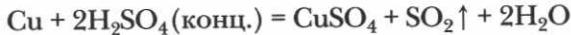
**Таблица 55. Некоторые физические параметры меди, серебра, хрома, марганца, цинка и ртути**

Металл	Тип кристаллической решётки	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Стандартный электродный потенциал процесса $M^{2+}/M^0$ , В
1	2	3	4	5	6
Cr	Кубическая объёмноцентрированная	1890	2680	7,19	-0,85
Mn	Комбинированная	1245	2080	7,4	-1,179
Cu	Кубическая гранецентрированная	1084	2540	8,9	0,34
Ag	Кубическая гранецентрированная	962	2170	10,5	0,799 (Ag/Ag <sup>+</sup> )

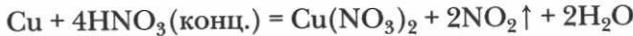
1	2	3	4	5	6
Zn	Гексаго-нальная	419	907	7,1	- 0,763
Hg	Гексаго-нальная	-39	357	13,55	0,854

**Химические свойства.** Рассмотрим химические свойства простых веществ, образованных этими *d*-элементами.

Медь относится к малоактивным металлам. При нагревании медь реагирует с кислородом, например медная пластинка при нагревании покрывается чёрным налетом – оксидом меди. Медный порошок (или медная проволока) при нагревании сгорает в хлоре. С влажным хлором медь реагирует даже при комнатной температуре. Медный порошок (или медная проволока) при нагревании реагирует с серой (образуется  $\text{Cu}_2\text{S}$ ). Медь не реагирует с водой, соляной и разбавленной серной кислотами, но растворяется в горячей серной концентрированной кислоте:



Медь растворяется и в азотной кислоте. При этом какой из продуктов восстановления азота преобладает – зависит от концентрации кислоты и температуры:



Медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии, но во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, она покрывается зелёным налётом основного карбоната (патиной):



Серебро – малоактивный (благородный) металл. Не реагирует с кислородом, водой, разбавленными соляной и серной кислотами. Чернеет в присутствии влажного сероводорода. Серебро реагирует с хлором, бромом, иодом и серой при нагревании, растворяется в азотной кислоте, реагирует с концентрированной серной кислотой.



Составьте уравнения вышеперечисленных реакций серебра.

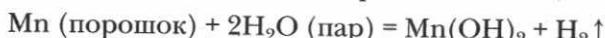
Поверхность хрома покрыта очень тонкой (и поэтому прозрачной) плёнкой оксида. Она очень устойчива, поэтому хром является одним из самых коррозионно-стойких металлов. Даже во влажном воздухе он совершенно не изменяется. Хром не реагирует с холодной водой, щелочами, пассивируется в азотной кислоте.

Разбавленная соляная и серная кислоты реагируют с хромом только после разрушения этой оксидной плёнки с образованием солей хрома (II). При нагревании в мелкораздробленном состоянии хром реагирует с кислородом. При этом образуется оксид хрома (III), в котором хром находится в устойчивой степени окисления.

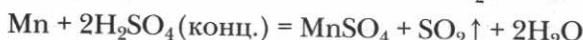
■ Составьте уравнения реакций хрома: а) с кислородом и б) с разбавленной серной кислотой.

*Марганец* легко окисляется на воздухе, образуя выше 800 °C окалину, состоящую из внутреннего слоя MnO и внешнего слоя Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Однако при температуре ниже 450 °C образуется преимущественно MnO<sub>2</sub>.

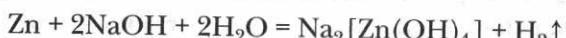
Марганец легко взаимодействует с галогенами (при этом образуются соли MnHal<sub>2</sub> розового цвета), при нагревании марганец реагирует с серой. Марганец очень медленно реагирует с холодной водой, быстрее – при нагревании. Легко реагирует с водяным паром:



Марганец реагирует с разбавленными кислотами, вытесняя водород, при этом образуются соли марганца (II). В концентрированных серной и азотной кислотах на холду марганец пассивируется, но растворяется в горячих кислотах с образованием соответственно SO<sub>2</sub> и NO:



*Цинк* – химически активный металл. Легко реагирует с галогенами, при нагревании реагирует с кислородом и серой. Цинк растворяется в кислотах, а при нагревании и в щелочах:



Цинк активно взаимодействует с азотной кислотой и концентрированной серной с образованием солей цинка, воды и продуктов восстановления азота и серы соответственно. Так, в результате реакции цинка с очень разбавленной азотной кислотой может образоваться нитрат аммония – происходит глубокое восстановление азота.

■ Составьте уравнения реакций взаимодействия цинка с галогенами, кислородом, серой, разбавленной серной кислотой. Напишите уравнение реакции окисления цинка разбавленной азотной кислотой, учитывая, что преобладающим продуктом восстановления азота является нитрат аммония. Поставьте коэффициенты либо методом электронного баланса, либо методом полупреакций.

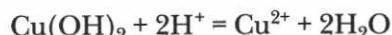
■ *Ртуть* – малоактивный металл. Ртуть взаимодействует со многими металлами с образованием особых сплавов – амальгам. Амальгамы обычно жидкие или тестообраз-

ные. Их можно получить растиранием, а иногда и просто перемешиванием металла со ртутью.

Ртуть взаимодействует и со многими неметаллами, причём с серой и иодом даже при обычных условиях. Жидкая ртуть устойчива на воздухе и в воде, хотя и не покрыта защитной оксидной плёнкой. Это свойство ртути соответствует высокому значению её стандартного электродного потенциала.

### Соединения меди, серебра, хрома, цинка и ртути

**Медь** образует **оксиды**:  $\text{Cu}_2\text{O}$  (кристаллы тёмно-красного цвета),  $\text{CuO}$  (порошок чёрного цвета). Гидроксид меди (II)  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – ярко-голубой кристаллический или светло-голубой аморфный осадок. Проявляет амфотерные свойства, но основные свойства заметно преобладают. Растворяется как в кислотах:



так и в концентрированных щелочах:



**?** Вспомните, для распознавания органических веществ каких классов используется гидроксид меди(II). Запишите соответствующие уравнения реакций.

Среди соединений серебра чаще всего встречаются следующие.

**Оксид серебра**  $\text{Ag}_2\text{O}$  – твёрдое вещество тёмно-коричневого цвета, при нагревании разлагается. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, растворяется в гидрате аммиака с образованием комплексного соединения серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ .

**?** Вспомните, для распознавания органических веществ каких классов используется **аммиачный раствор оксида серебра – реактив Толленса**. Запишите соответствующее уравнение реакции.

**Нитрат серебра**  $\text{AgNO}_3$  – кристаллы белого цвета. Хорошо растворим в воде и не подвергается гидролизу. Используется для проведения качественной реакции на галогенид-ионы:

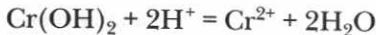


**Бромид серебра**  $\text{AgBr}$  – кристаллы светло-жёлтого цвета. Бромид серебра используется в фотографии, входит в состав светочувствительного слоя фотоплёнки.

В соединениях хрома его степень окисления может быть различной: +2, +3, +6. Все соединения хрома окрашены (название элемента от греч. *chrōma* – «цвет»). Соединения хрома (VI) токсичны, в отличие от соединений хрома(III)!

Хром образует следующие **гидроксиды**.

*Гидроксид хрома (II) Cr(OH)<sub>2</sub>* имеет основный характер. Не реагирует со щелочами, растворяется в кислотах:



Соли хрома (II) являются хорошими восстановителями, на воздухе неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха:



*Гидроксид хрома (III) Cr(OH)<sub>3</sub>* – вещество серо-зелёного цвета, проявляет амфотерные свойства, реагирует и с кислотами, и со щелочами.

**?** Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить гидроксид хрома (III) и доказать его амфотерность. Учтите, что при растворении гидроксида хрома в щелочах образуется гидроксокомплекс, в котором координационное число хрома – 6.

*Оксид хрома (VI) CrO<sub>3</sub>* – кристаллическое вещество тёмно-красного цвета, сильный окислитель, легкорастворимо в воде с образованием хромовых кислот:



*Хромовая H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и двуххромовая H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>* кислоты существуют только в водных растворах. Им соответствуют соли хроматы CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (жёлтого цвета) и дихроматы Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> (оранжевого цвета).

В растворах между хроматами и дихроматами существует равновесие:



Поэтому в кислой среде более устойчивыми являются *дихроматы*, а в щелочной – *хроматы*. Если к раствору хромата калия или натрия (жёлтого цвета) добавить серную кислоту, то окраска раствора становится оранжевой за счёт перехода хроматов в дихроматы.

Хроматы и дихроматы широко используются в лабораторной практике как окислители. Например, одним из лабораторных способов получения хлора является взаимодействие концентрированной соляной кислоты с дихроматом калия. При восстановлении хроматов и дихроматов обычно образуются соединения хрома (III).

**?** Составьте уравнения реакции взаимодействия дихромата калия: а) с сульфитом калия в кислой среде (серная кислота), б) с концентрированной соляной кислотой. Составьте схему электронно-ионного баланса этих реакций.

Хроматы образуются из соединений хрома (III) при действии сильных окислителей в щелочной среде, например:



На примере соединений хрома можно проследить, как с *повышением степени окисления элемента возрастают кислотные свойства образуемых им оксидов и гидроксидов*.

*Марганец* образует с кислородом ряд оксидов:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $MnO_3$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $Mn_3O_4$  (или  $MnO \cdot Mn_2O_3$ ).

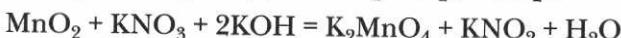
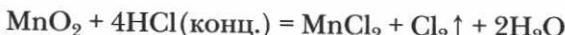
**?** Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца с повышением его степени окисления?

*Оксид марганца (II)  $MnO$*  – серо-зелёные кристаллы. Его можно получить при разложении карбоната марганца  $MnCO_3$  или при восстановлении диоксида марганца  $MnO_2$  водородом. Оксид марганца (II) – основный оксид, растворяется в кислотах. Ему соответствует *гидроксид марганца  $Mn(OH)_2$*  – основный гидроксид. Это белый осадок, который на воздухе быстро буреет, превращаясь в бурый гидрат оксида марганца (IV)  $MnO(OH)_2$ :



Соединение  $MnO(OH)_2$  легко разлагается на соответствующий оксид  $MnO_2$  и воду.

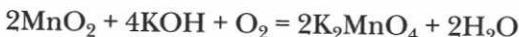
*Оксид марганца (IV)  $MnO_2$*  – наиболее устойчивый оксид марганца. В природе это наиболее распространённое соединение марганца. Оно проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



Оксид марганца (IV) – амфотерное соединение. При его взаимодействии с сильными кислотами образуются неустойчивые соли марганца (IV), в которых марганец сравнительно легко восстанавливается до соединений марганца (II):

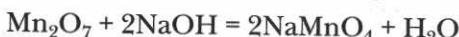
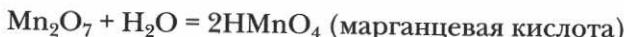


Сплавление оксида марганца (IV) со щелочами в присутствии кислорода или окислителей приведёт к образованию тёмно-зелёных солей марганцовистой кислоты  $H_2MnO_4$  – мanganатов:



*Оксид марганца (VII)  $Mn_2O_7$*  – тёмная маслянистая жидкость. Оксид марганца (VII) гигроскопичен, термически неустойчив, является сильным окислителем. В контакте с  $Mn_2O_7$  бумага и спирты воспламеняются.

Оксид марганца (VII) проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами:



*Марганцевая кислота*  $HMnO_4$  известна только в водных растворах, это сильная кислота ( $K_a = 2 \cdot 10^2$ ). Соли марганцевой кислоты — перманганаты — кристаллические вещества тёмно-фиолетового цвета (кроме  $AgMnO_4$  — белый), хорошо растворимы в воде. Большое практическое значение имеет перманганат калия  $KMnO_4$ . Это кристаллы почти чёрного цвета с фиолетовым оттенком. Растворы перманганата калия имеют красно-фиолетовую окраску, обусловленную ионами  $MnO_4^-$ .

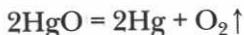
Перманганат калия — сильный окислитель в растворе и при спекании. Он широко используется как окислитель в лабораторной практике. Состав продуктов его восстановления зависит от среды (см. § 33).

■ ? Составьте уравнение реакции термического разложения перманганата калия. К какому типу ОВР относится эта реакция? Составьте схему электронного баланса. Где используется эта реакция?

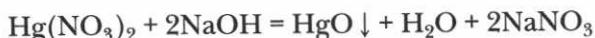
*Оксид и гидроксид цинка* — нерастворимые в воде вещества, амфотерны. Оксид цинка используется для приготовления белой краски — цинковых белил.

■ ? Запишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить гидроксид цинка и доказать его амфотерность. Учтите, что при растворении гидроксида цинка в щелочах образуется гидроксокомплекс, в котором координационное число цинка — 4.

■ **Оксид ртути (II)** — вещество ярко-красного или жёлтого цвета. Термически неустойчив, разлагается при температуре  $450^\circ\text{C}$ :



*Гидроксид ртути (II)* неустойчив и разлагается уже в момент образования:



Атомы ртути могут соединяться друг с другом, образуя группу  $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ . Степень окисления каждого из атомов в этой группе +1. Ртуть в степени окисления +1 легко окисляется и переходит в более устойчивое состояние +2. Например, дихлорид дигидроксид ртути (историческое название этого соединения — каломель) окисляется хлором до хлорида ртути (II) — сулемы:



*Галогениды ртути (II)* в твёрдом состоянии имеют молекулярную кристаллическую решётку, их растворимость снижается от хлорида к иодиду, фторид ртути (II) полностью гидролизуется.

*Сульфид ртути (II)* является пигментом красной краски киновари, которая использовалась для написания икон. *Теллурид ртути*  $\text{HgTe}$  — один из компонентов для изготовления приёмников инфракрасного излучения и термоэлектрических генераторов. Соединения ртути чрезвычайно токсичны, как и пары самой ртути.

**Основные понятия. *d*-Элементы • Соединения *d*-элементов (оксиды, гидроксиды)**

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Определите электронные конфигурации атомов хрома, марганца, меди и серебра. Какие особенности в распределении электронов можно отметить для хрома, меди и серебра?
- ▲ 2. Опишите свойства хрома, марганца, меди и серебра как простых веществ.
- 3. Какие из перечисленных далее гидроксидов амфотерны:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ? Запишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность тех гидроксидов, которые вы выбрали.
- 4. Заполните следующую таблицу.

Реагент	Уравнения осуществимых реакций			
	с хромом	с марганцем	с медью	с серебром
$\text{O}_2$				
S				
$\text{H}_2\text{O}$				
HCl				
$\text{HNO}_3$ (конц.)				
$\text{NiCl}_2$				

- 5. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить цепочку превращений веществ:
  - а) медь  $\rightarrow$  оксид меди (II)  $\rightarrow$  сульфат меди (II)  $\rightarrow$  медь  $\rightarrow$  нитрат меди (II)  $\rightarrow$  оксид меди (II)  $\rightarrow$  медь  $\rightarrow$  хлорид меди;
  - б) серебро  $\rightarrow$  нитрат серебра  $\rightarrow$  иодид серебра  $\rightarrow$  серебро  $\rightarrow$  сульфат серебра;
  - в) хром  $\rightarrow$  хлорид хрома (II)  $\rightarrow$  хлорид хрома (III)  $\rightarrow$  гидроксид хрома (III)  $\rightarrow$  гексагидроксохромат (III) натрия  $\rightarrow$  хромат натрия  $\rightarrow$  дихромат натрия  $\rightarrow$  сульфат хрома (III)  $\rightarrow$  хром;
  - г) карбонат марганца (II)  $\rightarrow$  оксид марганца (II)  $\rightarrow$  марганец  $\rightarrow$  сульфат марганца (II)  $\rightarrow$  гидроксид марганца (II)  $\rightarrow$  оксид марганца (IV)  $\rightarrow$  мanganat калия  $\rightarrow$  перманганат калия  $\rightarrow$  сульфат марганца (II)  $\rightarrow$  марганец.
- 6. Составьте уравнения реакций восстановления перманганата калия нитритом натрия: а) в присутствии разбавленной азотной кислоты, б) в нейтральной среде, в) в присутствии гидроксида калия.

О 7. В четырёх колбах без этикеток находятся растворы: сульфат меди (II), нитрат серебра, хлорид хрома (III), хромат натрия и дихромат натрия. Можно ли идентифицировать эти вещества, не используя химические реакции? Как идентифицировать вещества химическим способом? Составьте ионные уравнения реакций.

## Практическая работа № 9

### Соединения меди и железа

**Цель работы:** получить соединения меди и железа и познакомиться с их свойствами.

**Задание 1.** Получите соединения меди и изучите их свойства.

#### Ход работы

**Опыт 1. Получение гидроксида меди(II).** В пробирку налейте 1 мл раствора  $\text{CuSO}_4$  и добавьте по каплям раствор  $\text{NaOH}$  (или  $\text{KOH}$ ). Что наблюдаете?

**Опыт 2. Основные и кислотные свойства гидроксида меди(II).** Полученный гидроксид меди(II) растворите в соляной кислоте, прибавляя её по каплям. В соответствии с описанием опыта 1 получите гидроксид меди(II). Подберите количества реагентов так, чтобы высота осадка в пробирке составляла примерно 0,5–1 см. Получите у преподавателя концентрированный раствор гидроксида калия. Добавьте несколько капель к осадку и встряхните пробирку со смесью. Будьте осторожны, *едкий раствор щелочи может вызвать химический ожог!*

**Опыт 3. Получение основной соли меди(II) и аммиачного комплекса меди(II).** В пробирку налейте 1 мл раствора сульфата меди(II) и добавьте 1–2 капли раствора аммиака. По каплям приливайте раствор аммиака до избытка. Отметьте все изменения, которые при этом происходят.

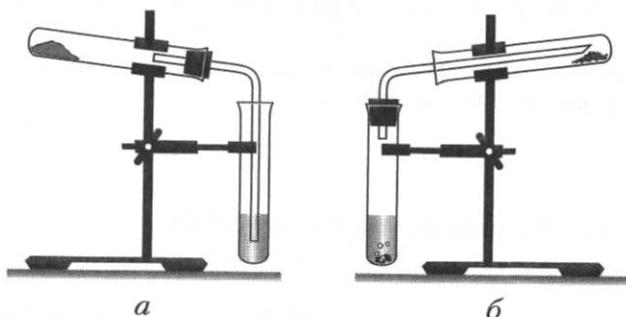
**Опыт 4. Качественная реакция на многоатомные спирты.** Получите гидроксид меди(II) – см. опыт 1. К полученному осадку гидроксида меди(II) добавьте 1–2 мл глицерина и встряхните смесь. Что наблюдаете?

**Опыт 5. Разложение гидроксида меди(II) и взаимодействие продукта разложения с кислотами.** Получите гидроксид меди(II) согласно описанию опыта 1 и нагрейте пробирку гидроксидом в пламени спиртовки. Затем охладите её. Что при этом наблюдаете? К охлажденной смеси добавляйте по каплям серную или соляную кислоту. Какие вы видите изменения?

**Опыт 6. Качественная реакция на глюкозу.** Получите гидроксид меди(II) так, как это описано в опыте 1. Добавьте 1–2 мл раствора глюкозы. Нагрейте полученную смесь в пламени спиртовки. Опишите ряд изменений.

**Опыт 7. Разложение малахита (гидроксокарбоната меди(II)) при нагревании.** В сухую пробирку поместите примерно 1 г карбоната гидроксомеди(II). Соберите прибор, как показано на рисунке 67, а. В пробирку-приёмник налейте 1–2 мл известковой воды. Нагревайте пробирку с карбонатом гидроксомеди(II) в пламени спиртовки до появления изменений.

**Опыт 8. Восстановление меди из оксида меди(II) водородом.** Чёрный порошок оксида меди(II) разделите на две порции. Одну порцию оставьте в нагретой пробирке. Аккуратно введите в неё газоотводную трубку прибора для получения водорода (рис. 67, б). Пропускайте водород, нагревая оксид меди(II). Отметьте происходящие изменения.



**Рис. 67.** Приборы для разложения малахита (*а*) и восстановления оксида меди(II) водородом (*б*)

**Задание 2.** Получите соединения железа и изучите их свойства.

**Ход работы**

**Опыт 1. Получение гидроксида железа(II) и изучение его отношения к кислотам.** Налейте в пробирку 1 мл свежеприготовленного раствора  $\text{FeSO}_4$ . Добавьте 1 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Что наблюдаете? Добавьте к смеси 2–3 мл соляной кислоты. Какие произошли изменения?

**Опыт 2. Окисление гидроксида железа(II) пероксидом водорода.** Получите  $\text{Fe(OH)}_2$  (см. опыт 1). Добавьте к осадку 1–2 мл пероксида водорода. Наблюдайте изменения.

**Опыт 3. Получение турнбулевой сини.** В пробирку налейте 1 мл раствора  $\text{FeSO}_4$ . К раствору добавьте несколько капель раствора красной кровянной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Что наблюдаете?

**Опыт 4. Получение гидроксида железа(III).** В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте 1 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Отметьте изменения. Добавьте к смеси 2–3 мл серной кислоты. Что наблюдаете?

**Опыт 5. Осаждение гидроксида железа(III) аммиаком.** В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте по каплям раствор аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до появления признаков реакции. Добавьте избыток раствора аммиака. Что изменилось?

**Опыт 6. Получение берлинской лазури.** В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора жёлтой кровянной соли –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте появление каких-либо признаков реакции.

**Опыт 7. Получение тиоцианокомплекса железа (качественная реакция на  $\text{Fe}^{3+}$ ).** В пробирку налейте 1 мл раствора хлорида железа(III). Добавьте несколько капель раствора тиоцианата калия.

**Опыт 8. Смещение равновесия реакции образования тиоцианокомплекса железа. Образование фторидного комплекса.** Разбавьте полученный в опыте 7 раствор дистиллированной водой (добавьте 5–7 мл) и разделите его на три порции. К первой порции добавьте ещё несколько капель раствора роданида аммония (калия). Ко второй порции добавьте раствор хлорида калия. К третьей порции добавьте раствор фторида натрия. Наблюдайте изменения окраски растворов.

Оформите отчёт о работе, в котором укажите название опыта, ваши действия, наблюдения, уравнения реакций и выводы.

## Сплавы металлов и их практическое значение

(Дополнительный материал к главе 9)

Чистые металлы находят применение сравнительно редко — в тех случаях, когда используют их специфические свойства, например Zr — как конструкционный материал в атомной технике, Ge — в электронике, Hg — в производстве термометров, манометров и других приборов, Ag — в изготовлении электрических контактов. Гораздо чаще металлы применяют в виде сплавов.

Сплавы — это химические системы, состоящие из двух или более компонентов, в том числе металлов и неметаллов, свойства которых близки к свойствам металлов (например, полуметаллов — бора, углерода, кремния, мышьяка).

В расплавленном состоянии металлы обычно смешиваются друг с другом с образованием однородной жидкой фазы. После затвердевания сплав может представлять собой однородный **твёрдый раствор** (например, сплав серебра с золотом). Может образоваться механическая смесь кристаллов исходных компонентов (сплав сурьмы со свинцом). Иногда в сплаве могут присутствовать кристаллы **интерметаллических соединений**, образуемых исходными металлами (в сплавах магния с оловом, меди с цинком). Возможны случаи, когда, уже находясь в твёрдом состоянии, исходные компоненты обнаруживают ограниченную взаимную растворимость, т. е. когда каждый из них может принять в свою кристаллическую решётку лишь некоторое количество другого компонента в зависимости от температуры. В этом случае сплав двух металлов будет представлять собой смесь двух твёрдых растворов. Бывают и жидкые сплавы, например сплав натрия и калия в молярном соотношении 1:2 при комнатной температуре (используется в лабораторной практике в качестве сильного восстановителя).

Благодаря разнообразию фазового состава, размеров кристаллов, образующих фазы, их взаимной ориентации и сцеплению между собой, разнообразию физико-химических свойств отдельных кристаллов, свойства сплавов несравненно более разнообразны, чем свойства чистых металлов. Поэтому среди сплавов можно подобрать такой, который наилучшим образом соответствует тем или иным требованиям. В настоящее время в технике используются тысячи различных сплавов (табл. 56).

**Таблица 56. Некоторые сплавы цветных металлов**

Сплав	Состав (массовая доля, %)	Характерные свойства	Применение
1	2	3	4
Бронзы обычные	Cu (90) Sn (10)	Хорошо отливается	Художественное литье; детали машин, работающие под нагрузкой; подшипники; поршневые кольца; клапаны
Бронзы специальные	Cu, Al, Be, Mn и др.	Износостойкость	Бериллиевая бронза – пружины, алюминиевая бронза – разменная монета
Томпак	Cu (> 90) Zn (< 10)	Хорошо отливается	Машиностроение
Латунь	Cu (60–90) Zn (10–40)	Твёрже меди	Машиностроение, бытовая техника
Мельхиор	Cu (70–80) Ni (20–30)	Декоративность, коррозионная стойкость	Медицинские и точные приборы, посуда
Нейзильбер	Cu (65) Zn (12–46) Ni (5–35)	Декоративность, коррозионная стойкость	Посуда, разменная монета
Никелин	Cu (67) Ni (32) Mn (1)	Высокое электрическое сопротивление	Детали электронагревателей
Константан	Cu (58,5) Ni (40) Mn (1,5)	Электрическое сопротивление мало меняется при изменении температуры	Электрические сопротивления, детали измерительных приборов
Нихром	Ni (70–80) Cr (20–30)	Высокое электрическое сопротивление, устойчивость к коррозии	Электронагревательные приборы
Ферроникром	Ni (40–70) Fe (22–55) Cr (15–18)		

1	2	3	4
Монель-металл	Ni (65–70) Cu (25–30) Fe (2) Mn (1,5)	Устойчив к коррозии	Аппаратура химических заводов
Дюралюмин	Al (95–97) Cu (1,4) Mg (0,4–2,8) Mn (0,2–1)	Лёгкий, прочный	Авиа- и автостроение
Силумин	Al (> 85) Si (11–13,5)	Лёгкий, хорошие механические свойства, сохраняет прочность до 300 °C	Различные детали, литьё
Электрон	Mg (> 80) Al (2–10) Zn (6–1)	Лёгкий, прочный	Авиа- и автостроение, космическая техника

Помимо обычного способа приготовления сплавов (сплавления исходных компонентов), существуют и другие способы их получения. В некоторых случаях удается получить сплавы одновременным электрохимическим восстановлением двух металлов (так называемые **электрохимические сплавы**).

Существуют сплавы с весьма специфическими свойствами. Ещё с древних времен известны сплавы ртути с другими металлами — амальгамы. При комнатной температуре амальгамы могут быть твёрдыми или жидкими, в зависимости от состава. Амальгамы щелочных металлов ведут себя во многих отношениях подобно свободным щелочным металлам, например реагируют с водой, образуя водород и раствор щелочи, но реакция идёт менее бурно. Поэтому амальгамы щелочных металлов удобно применять в качестве восстановителей. Золото и серебро легко и быстро растворяются в ртути. Эту особенность используют в так называемом **амальгамном способе извлечения металлов** (золота и серебра) из горных пород, а также в старинных способах **золочения и серебрения**.

В большинстве случаев амальгаму можно получить растиранием или перемешиванием порошка металла со ртутью.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию сплавов с особыми свойствами. Например, изготавливаются **слоистые сплавы**, состоящие из чередующихся слоев кристаллов алюминия и соединения  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Для их создания применяют процессы **направленной кристаллизации**.

В 90-е гг. XX в. были получены довольно многочисленные сплавы с **эффектом памяти**. Классический пример — сплав никеля с титаном, на котором в 1963 г. был впервые обнаружен этот эффект. Если изделию из такого сплава придать какую-либо форму при температуре выше некоторой определённой отметки, затем охладить до температуры ниже отметки и деформировать (например, свернуть проволоку в спираль), то при нагревании изделия выше температуры отметки оно вернётся к своей первоначальной форме (спираль распрямится). Иными словами, изделие из такого сплава «вспоминает» ту форму, которую ему придали при температуре выше температуры отметки, и самопроизвольно возвращается к ней. Эффект памяти используется на практике в температурных датчиках и некоторых конструкциях, «работающих» при определённой температуре.

Сравнительно недавно получены так называемые **сверхпластичные сплавы**. В некотором интервале температур они в какой-то мере ведут себя подобно стеклу или карбонату, нагретым до температуры размягчения. Так, сплав свинца с оловом может обнаруживать сверхпластичность при комнатной температуре. Такое поведение у металлов, имеющих в противоположность стеклу определённую температуру плавления и потому резко переходящих из твёрдого в жидкое состояние, оказалось весьма неожиданным. Изделия из сверхпластичных сплавов можно сильно растягивать, из таких сплавов, как из стеклянной массы, можно выдувать шары. Например, шары можно сделать из сплава цинка с алюминием при температуре в несколько сот градусов. Сейчас известны уже десятки сплавов с такими свойствами.

## Выводы

1. Металлы составляют большую часть элементов периодической системы. Их атомы имеют 1–3 электрона на внешних энергетических уровнях. Простые вещества-металлы являются восстановителями в химических реакциях. Большинство из них — твёрдые вещества, обладающие металлическим блеском, тепло- и электропроводимостью.
2. Щелочные металлы — элементы IA-группы, щелочноземельные металлы — кальций, стронций, барий и радий. Электронная конфигурация валентного слоя их атомов  $ns^2$ , они только двухвалентны. Щелочные и щелочноземельные металлы являются s-элементами.
3. Соединения щелочных и щелочноземельных металлов носят преимущественно ионный характер. Их оксиды — типичные основные соединения, гидроксиды — щелочи. Щелочные и щелочноземельные металлы реагируют со многими неметаллами с образованием бинарных соединений (галогенидов, сульфидов, нитридов, гидридов). Щелочные металлы сгорают на воздухе или в кислороде с образованием пероксидов и суперпероксидов, с водой образуют щелочи и водород. Щелочные и щелочноземельные металлы взаимодействуют.
4. Алюминий — p-элемент. Оксид и гидроксид алюминия амфотерны. Алюминий реагирует со многими неметаллами: галогенами,

серой, углём (при нагревании) и кислородом. Очищенный от оксидной плёнки алюминий реагирует с водой с образованием гидроксида и водорода, растворяется в кислотах и в щелочах, но пассивируется концентрированными серной и азотной кислотами.

**5.** Железо, хром, марганец, медь, цинк, серебро и ртуть являются *d*-элементами, валентными в их атомах являются электроны внешнего *s*-подуровня и предвнешнего *d*-подуровня. Причём для хрома и меди характерен «провал» электрона.

**6.** С повышением степени окисления *d*-элементов основные свойства их оксидов и гидроксидов ослабляются, а кислотные усиливаются.

**7.** Сплавы алюминия (дюралюмин, силумин), железа (чугун, сталь), меди и цинка находят широкое практическое применение.

## § 53. Сравнительные характеристики металлов и неметаллов, соединений металлов и неметаллов

- ?** Какие элементы относят к металлам, а какие — к неметаллам?  
 Каковы основные характеристики металлов и неметаллов?  
 Как свойства элементов зависят от строения их атомов?

Вы уже знаете, что все элементы периодической системы подразделяются на металлы и неметаллы. **Металлы** — все *s*-, *d*-, *f*- и некоторые *p*-элементы. Более 80 % элементов-металлов занимают левый нижний угол периодической таблицы. **Неметаллы** — *p*-элементы. Они расположены в IIIA–VIIA-группах периодической системы, в правом верхнем углу периодической таблицы, границы которого определяются условной диагональю Be – At (рис. 68). Металлы и неметаллы заметно отличаются по свойствам (табл. 57). Существуют элементы, которые обладают свойствами как металлов, так и неметаллов. Например, одна из аллотропных модификаций мышьяка — *серый мышьяк* — обладает металлическим блеском и электрической проводимостью, однако он хрупок и образует соединения, характерные для неметаллов. Вторая аллотропная форма — *жёлтый мышьяк* — обладает характерными свойствами металла.

		Неметаллы						
							H	He
							Ne	Ar
Li	Be	B	C	N	O	F		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		
Cs	Ba	Ti	Pb	Bi	Po	At		
Fr	Ra							
<i>s</i> -металлы		<i>p</i> -металлы					Неметаллы	
<i>d</i> -и <i>f</i> -металлы								

Рис. 68. В таблице неметаллы выделены тёмным цветом

**Таблица 57. Характерные свойства металлов и неметаллов**

Характерные свойства	Металлы	Неметаллы
Число электронов на внешнем электронном уровне атома	Обычно 1–2, реже 3 (Al, Ga и др.) и 4 (Sn, Pb и др.)	От 4 до 8 (иногда меньше – В-группы)
Роль простых веществ в окислительно-восстановительных процессах	Восстановители	Большинство – окислители
Оксиды	Основные, амфотерные, редко кислотные; обладают ионными и атомными кристаллическими решётками; оксиды щелочных и щелочноземельных металлов при растворении в воде образуют щёлочи	Кислотные, большинство – ковалентные соединения; в твёрдом виде состоят из молекулярных и атомных кристаллов; в результате взаимодействия с водой кислотных оксидов образуются кислоты
Гидроксиды	Основания или амфотерные гидроксиды. Редко – кислоты	Кислоты

К металлам относят более 80 элементов. Типичными неметаллическими свойствами обладают 10 химических элементов: H, C, N, P, O, S, F, Cl, Br, I. Такие элементы, как B, Si, As, Se, Te, At, относят к неметаллам, хотя они отчасти проявляют и металлические свойства. Некоторые простые вещества, соответствующие неметаллам, например Si и Se, являются полупроводниками.

К неметаллам относят и элементы VIIA-группы – благородные газы. Долгое время считалось, что они не образуют химических соединений. Однако впервые в 1962 году было получено соединение ксенона: Xe[PtF<sub>6</sub>]. В дальнейшем были получены соединения криптона, радона и другие соединения ксенона.

Таким образом, к неметаллам принято относить 22 элемента из известных в настоящее время.

Проведем сравнение простых веществ – металлов и неметаллов – по их физическим и химическим свойствам (табл. 58).

**Задание.** Каковы особенности водородных соединений металлов и неметаллов? Сравните строение и свойства этих веществ, объясните причины их различия и выделите их особенности.

**Таблица 58. Важнейшие свойства металлов и неметаллов**

Металлы	Неметаллы
1	2
Металлическая связь в кристаллах (металлическая решётка): валентные электроны обобществлены всеми атомами кристалла	Ковалентные связи между атомами в молекулах или кристаллах, свободных электронов почти нет
<b>Физические свойства</b>	
Ковкие и пластичные в твёрдом состоянии	Хрупкие, в кристаллическом состоянии имеют различную твёрдость
Металлический блеск	Металлический блеск не характерен (за исключением кристаллов Si, I <sub>2</sub> и др.), различная окраска
Хорошо проводят тепло и электричество	Плохо проводят тепло и электричество
<b>Химические свойства</b>	
Металлы	Неметаллы
<b>Восстановители.</b> Восстановительная способность уменьшается в периодах слева направо, увеличивается в главных подгруппах сверху вниз, в водных растворах зависит от положения металла в электрохимическом ряду напряжений. <b>1.</b> Взаимодействуют с простыми веществами – неметаллами: а) галогенами: $Mg + Cl_2 = MgCl_2$ б) кислородом: $2Ca + O_2 = 2CaO$ в) серой: $Fe + S \xrightarrow{t} FeS$ г) водородом: $Ca + H_2 = CaH_2$ д) углеродом: $Ca + 2C \xrightarrow{t} CaC_2$  <b>2.</b> Взаимодействуют со сложными веществами: а) водой (щелочные и щелочноземельные металлы): $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2 \uparrow$	<b>Как окислители взаимодействуют:</b> <b>1.</b> С металлами и водородом: $N_2 + 3Mg \xrightarrow{t} Mg_3N_2$ $S + H_2 = H_2S$ <b>2.</b> С неметаллами, имеющими более низкую электроотрицательность: $5S + 2P = P_2S_5$ <b>3.</b> С некоторыми сложными веществами: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$ <b>Как восстановители взаимодействуют:</b> <b>1.</b> С кислородом и фтором: $4P + 5O_2 = 2P_2O_5$ $S + 3F_2 = SF_6$ <b>2.</b> Со сложными веществами-окислителями: $S + 6HNO_3(\text{конц.}) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ $6P + 5KClO_3 = 5KCl + 3P_2O_5$

1	2
<p>б) разбавленными кислотами (металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода):</p> $\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$ <p>в) растворами солей менее активных металлов:</p> $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ <p>г) вытесняют некоторые металлы из их оксидов (металлотермия):</p> $2\text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 2\text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \xrightarrow{t} 3\text{CO}_2 + 4\text{Fe}$ $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$

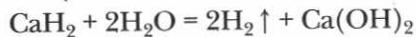
■ **Водородные соединения простых веществ — металлов и неметаллов.** В отличие от металлов для неметаллов характерно образование устойчивых водородных соединений типа  $\text{EH}_x$ . Очень часто они образуются при непосредственном взаимодействии неметаллов с водородом. Исключение составляют фосфор и кремний, которые образуют водородные соединения косвенным путём. Водородные соединения неметаллов в обычных условиях являются газами, за исключением воды, которая закипает при  $100^\circ\text{C}$ .

Кроме метана  $\text{CH}_4$  (а также других углеводородов) и силана  $\text{SiH}_4$ , водородные соединения неметаллов хорошо растворимы в воде. При растворении в воде галогеноводородов и водородных соединений серы, селена и теллура образуются кислоты, а при растворении аммиака и фосфина — основания.

Вода, сероводород и метан — это три важнейших природных водородных соединения неметаллов.

Как окислитель водород участвует только в реакциях с активными щелочными и щелочноземельными металлами, которые при нагревании в атмосфере водорода образуют бесцветные кристаллические ионные гидриды со степенью окисления  $-1$  ( $\text{NaH}$ ,  $\text{CaH}_2$  и др.). Степень окисления  $-1$  для водорода не характерна, и при малейшей возможности водород стремится вернуться в своё устойчивое состояние. Этим объясняется непрочность гидридов и их высокая реакционная способность.

Гидриды рубидия и цезия воспламеняются в сухом воздухе. При высокой температуре гидриды разлагаются на металл и водород, при действии воды восстанавливают из неё водород (в прошлом эту реакцию использовали для заполнения аэростатов водородом):



**Проблема.** Почему оксиды и гидроксиды некоторых металлов могут иметь не только основный, но и кислотный характер?

**Оксиды и гидроксиды металлов.** Все металлы образуют **оксиды** с общей формулой  $M_xO_y$ . Оксиды образуются при непосредственном взаимодействии металлов с кислородом, за исключением благородных металлов. В воде растворяются только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Основные и амфотерные оксиды всех остальных металлов с водой не взаимодействуют и в ней не растворяются.

**Основные оксиды** образованы наиболее типичными металлами и взаимодействуют с кислотными оксидами и кислотами. **Амфотерные оксиды** взаимодействуют и с кислотами, и с основаниями. Металлы, проявляющие переменную степень окисления, образуют и основные, и кислотные, и амфотерные оксиды. С повышением степени окисления металла основный характер его оксидов ослабляется, а кислотный — усиливается. Например:



**Гидроксиды** щелочных и щелочноземельных металлов — типичные основания. Они растворимы в воде. Их растворы называют **щелочами**. Гидроксиды большинства других металлов являются основаниями, не растворимыми в воде. Как правило, в этих гидроксидах металлы имеют степени окисления +1, +2, +3, например  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . В отличие от щелочей эти основания нельзя получать непосредственным взаимодействием соответствующих оксидов с водой. Их получают из растворимых солей:



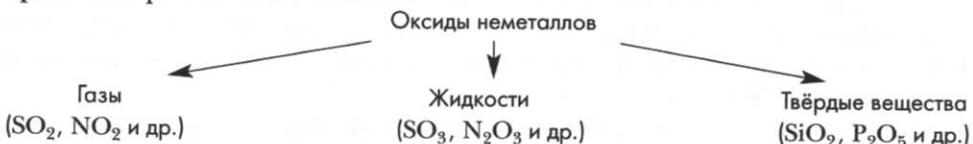
Амфотерным оксидам металлов соответствуют амфотерные гидроксиды:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и др.

**Задание.** Докажите амфотерность гидроксида хрома (III). Предложите план экспериментального исследования этого соединения.

**Оксиды и гидроксиды неметаллов.** Все неметаллы, кроме благородных газов, образуют **кислотные оксиды**. Вместе с тем такие оксиды, как  $\text{SiO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ , являются **несолеобразующими оксидами**, т. е. не проявляют ни кислотных, ни основных свойств. Кислотные оксиды называют ангидридами кислот («ангидрид» — без воды). Кислотные оксиды (кроме  $\text{SiO}_2$ ), как правило, растворяются в воде, образуя гидроксиды (кислоты), например:



**Степени окисления неметаллов в ангидриде и в соответствующей ему кислоте равны.** Оксиды неметаллов при нормальных условиях могут находиться в разном агрегатном состоянии.

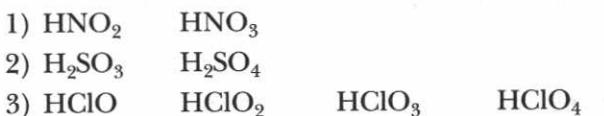


**Кислоты** — гидроксиды неметаллов, обычно являются жидкостями или твёрдыми веществами (твёрдыми, например, являются ортофосфорная, крем-

ниевая, борная), а также лимонная, уксусная и многие другие органические кислоты (см. учебник химии для 9 класса, § 13). Большинство неорганических кислот растворимо в воде. Нерастворимой является, например, кремниевая кислота. Многие органические кислоты с большой молекулярной массой являются нерастворимыми.

**Задание.** Вспомните, что такое степень диссоциации.

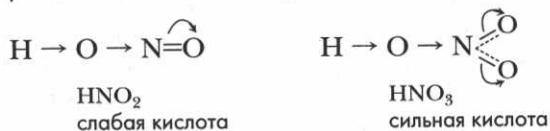
По степени диссоциации различают сильные и слабые кислоты (см. учебник химии для 9 класса, § 11). К первым относят, например, серную и азотную кислоты, ко вторым — сернистую, угольную и др. Если неметалл образует несколько кислородсодержащих кислот, то сила этих кислот возрастает с увеличением степени окисления неметалла:



Усиление кислотных свойств

**?** В чём причина усиления кислотных свойств гидроксидов при увеличении степени окисления центрального атома неметалла?

■ При увеличении числа атомов кислорода в молекуле кислоты полярность связей между атомами кислорода и атомом кислотообразующего элемента увеличивается. Это приводит к увеличению полярности связи  $\text{H} \rightarrow \text{O}$ , и диссоциация молекул с образованием ионов водорода облегчается:



**Соли — соединения металлов и неметаллов.** Из всех соединений металлов самое большое значение имеют их **соли**, т. к. именно они играют важную роль в природных процессах и находят применение в промышленности. Некоторые соли известны давно и носят тривиальные названия (например:  $\text{NaCl}$  — поваренная (каменная) соль,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — глауберова соль) или минералогические (например:  $\text{ZnS}$  — цинковая обманка,  $\text{PbS}$  — свинцовый блеск,  $\text{HgS}$  — киноварь).

Металлы могут входить в состав солей не только в виде катионов, но и в составе анионов кислотных остатков, как, например, в  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Это возможно для тех металлов, гидроксиды которых обладают амфотерными или кислотными свойствами.

Очень важным физическим свойством солей является их *растворимость*. Все соли натрия и калия, а также все нитраты, иодиды, бромиды и хлориды других металлов за редким исключением *растворимы в воде*. Большинство фосфатов, карбонатов и сульфидов *нерасторимы в воде*.

Кроме солей, состоящих из катиона металла и аниона кислотного остатка, большую роль в природе и жизни человека играют *комплексные соли* (см. § 13). На основе многих искусственно получаемых комплексных соединений изготавливают лекарства, витамины, пищевые консерванты, косметические препараты.

**Основные понятия.** Металлы • Неметаллы • Соединения металлов и неметаллов (оксиды, гидроксиды, кислоты, соли)

**Вопросы и задания**

- ▲ 1. Рассмотрите положение металлов и неметаллов в периодической системе элементов. Дайте сравнительную характеристику строения атомов металлов и неметаллов.
- 2. Как изменяются сродство к электрону, электроотрицательность, восстановительные и окислительные свойства металлов и неметаллов в периодах и группах? Сформулируйте закономерности этих изменений и поясните примерами.
- 3. Назовите несколько комплексных соединений и запишите их формулы. Какое место в их составе занимают атомы металлов и неметаллов?
- 4. Приведите примеры оксидов и гидроксидов типичных металлов и неметаллов и сравните их химические свойства.

## § 54. Основные классы неорганических соединений и взаимосвязь между ними

**?** Какие важнейшие классы неорганических и органических соединений вы знаете? Приведите примеры.

Напишите формулы и названия оксидов, соответствующих следующим гидроксидам:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{HAsO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Определите степень окисления кислотообразующего элемента, составьте графические формулы и укажите названия следующих кислот:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ .

Какие амфотерные гидроксиды вы знаете? Укажите особенности их поведения в кислой и щелочной средах.

Какие признаки лежат в основе классификации неорганических и органических веществ?

Природа химических веществ явилась основой для деления их на *неорганические и органические соединения*. Такая классификация основана на том, что с давних времён неорганические вещества получали из минералов, входящих в состав земной коры, а органические – из растений, тканей животных, а также из угля, торфа, нефти. С развитием органического синтеза список известных

органических соединений значительно пополнился более сложными, в том числе несуществующими в природе соединениями. Следует отметить, что все вещества подчиняются общим законам химии, их свойства объясняются с позиций общих современных теорий независимо от принадлежности к тому или иному классу.

До начала XX в. неорганическая химия развивалась главным образом как химия кислорода и его растворимых соединений. По традиции *неорганические соединения* делят на четыре класса: оксиды, основания, кислоты и соли.

### Оксиды

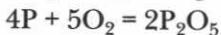
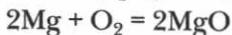
**Оксиды** – это соединения какого-либо химического элемента и кислорода, в которых его степень окисления –2. Различают оксиды солеобразующие (основные, амфотерные, кислотные) и несолеобразующие:



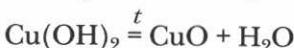
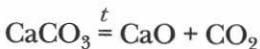
**Задание.** Вспомните свойства основных, кислотных, амфотерных оксидов и перечислите основные химические реакции, в которых они участвуют.

**Основные способы получения оксидов.** Вы уже заметили, что химические реакции, отражающие свойства веществ, одновременно являются и способами получения соединений того или иного класса. Существует несколько способов получения оксидов.

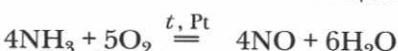
1. Непосредственное взаимодействие металлов и неметаллов с кислородом:



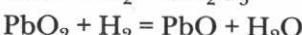
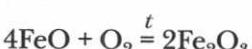
2. Разложение солей и гидроксидов:



3. Окисление сложных веществ:



4. Окисление или восстановление других оксидов данного элемента:



## Гидроксиды

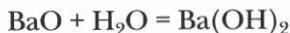
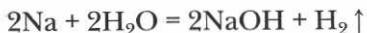
**Основания** — это гидроксиды металлов, при диссоциации образующие в качестве анионов только гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ). Основания — акцепторы протонов. По способности диссоциировать основания разделяют на сильные и слабые.

**Кислоты** — это соединения, при диссоциации образующие в качестве катионов только катионы водорода  $\text{H}^+$  (ионы гидроксония —  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Кислоты — доноры протонов. По способности диссоциировать они подразделяются на сильные и слабые.

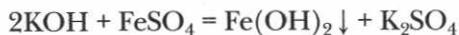
**Амфотерные гидроксиды** — это гидроксиды, способные образовывать соли при взаимодействии как с кислотами, так и со щелочами. Иначе говоря, амфотерные гидроксиды — *амфолиты* — могут быть донорами или акцепторами протонов в зависимости от среды. Амфотерные соединения являются слабыми электролитами.

Важнейшие свойства гидроксидов отражены в таблице 59.

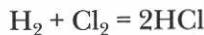
**Получение гидроксидов.** Щёлочи получают путём растворения щелочных и щелочноземельных металлов и их оксидов в воде:



*Нерастворимые основания* образуются при действии щелочей на растворимые соли металлов:



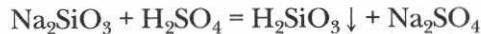
*Бескислородные кислоты* образуются при взаимодействии неметаллов (галогенов, серы, селена) с водородом:



*Оксокислоты* получают при растворении кислотных оксидов в воде:



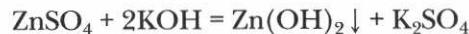
Слабые кислоты можно получить, используя реакцию вытеснения их из соответствующих солей более сильными кислотами:



Более летучие кислоты можно получить вытеснением их менее летучими:



*Амфотерные гидроксиды* получают взаимодействием соли с эквивалентным количеством щёлочи (при избытке щёлочи образующийся осадок растворяется):



**Таблица 59. Свойства гидроксидов основного, кислотного и амфотерного характера**

Основания	Кислоты	Амфотерные гидроксиды
Твёрдые; щёлочи растворимы в воде, остальные – нерасторимы	Большинство – жидкости, расторимые в воде	Твёрдые вещества, нерасторимые в воде
<b>Взаимодействия</b>		
<p><i>С кислотами:</i></p> $\text{KOH} + \text{HNO}_3 = \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg(OH)}_2 + \text{HCl} = \text{MgOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С кислотными оксида-ми:</i> <math>\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3</math></p> $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С растворимыми солями (реагируют щёлочи):</i></p> $3\text{NaOH} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe(OH)}_3 \downarrow + 3\text{NaCl}$ $\text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$ <p><i>С металлами:</i></p> $2\text{Al} + 2\text{KOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2 \uparrow$ <p><i>Разложение при нагревании:</i></p> $\text{Mn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$	<p><i>С основаниями:</i></p> $2\text{HNO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С основными оксидами:</i></p> $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{MgO} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С амфотерными оксидами:</i></p> $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С амфотерными гидроксидами:</i></p> $3\text{HNO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С средними и основны-ми солями:</i></p> $2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{HNO}_3 + \text{CuOHNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>С металлами, расположенными в ряду напряжений левее водорода:</i></p> $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$	<p><i>С кислотами и основаниями:</i></p> $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ <p style="text-align: right;">сплавление</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH(тв.)} \longrightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p><i>С кислотными и основными оксидами:</i></p> $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{SO}_3 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p><i>Разложение при нагревании:</i></p> $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

## Соли

Наиболее многочисленным классом неорганических соединений являются **соли** – сложные вещества, в водных растворах диссоциирующие с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка.

Соли делят на средние ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), кислые ( $\text{NaHCO}_3$ ) и основные ( $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ):

В зависимости от способности к растворению в воде различают *растворимые* ( $\text{NaCl}$ ), *малорасторимые* ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) и *нерасторимые* ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) соли.

**Задание.** Вспомните и перечислите важнейшие физические и химические свойства солей.

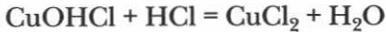
Большинство солей – вещества белого цвета. Некоторые соли окрашены, например:  $\text{CoCl}_3$  имеет розовый оттенок,  $\text{CuS}$  – чёрный цвет, а  $\text{NiSO}_4$  – зелёный цвет. Многие соли щелочных металлов, нитраты и другие хорошо растворимы в воде. *Все соли – сильные электролиты*, в том числе и те, которые плохо растворяются в воде.

**Проблема.** Как объяснить, что все соли – сильные электролиты, независимо от их растворимости?

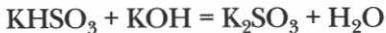
Соли взаимодействуют со многими неорганическими веществами: металлами, щелочами, кислотами, другими солями.

**Задание.** Приведите примеры этих взаимодействий. Запишите уравнения реакций, укажите их тип и условия протекания.

Основные соли взаимодействуют с кислотами:



Кислые соли взаимодействуют со щелочами:



Многие соли разлагаются при нагревании:

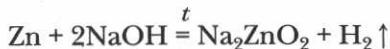


**Получение солей.** Основными способами получения солей являются реакции взаимодействия. Существует примерно 10 разных видов таких взаимодействий.

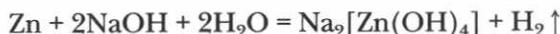
**Задание.** Приведите примеры разных способов получения солей.

Запишите уравнения реакций, указывая условия их протекания.

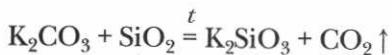
Существуют частные способы получения солей, например, эти соединения образуются при действии щелочей на металлы, оксиды и гидроксиды которых являются амфотерными:



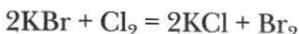
С водными растворами щелочей реакция идёт по уравнению:



Соли нелетучих кислот можно получить при сплавлении солей летучих кислот с кислотными оксидами, соответствующими нелетучим кислотам:



Взаимодействие щелочей с галогенами и галогенидами с галогенами тоже приводит к образованию солей:



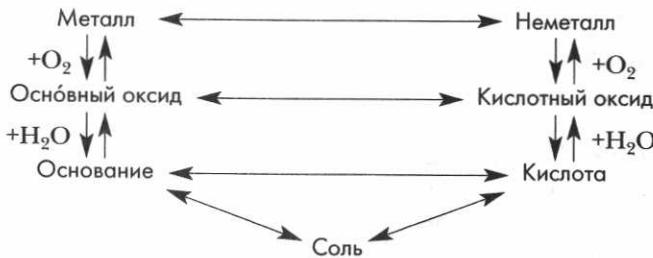
### Задания

- Объясните, почему реакция между KCl и Br<sub>2</sub> с образованием KBr не происходит (вспомните, как изменяется окислительная активность галогенов от фтора к иоду)?
- Запишите краткие ионные и ионно-электронные уравнения реакций получения солей, протекающих в водных растворах.

■ К настоящему времени количество известных неорганических веществ, их классов и групп значительно возросло. Кроме кислородных соединений, существуют знакомые вам гидриды, халькогениды, интерметаллические и комплексные соединения и др. Более полная классификация неорганических веществ представлена на схеме (с. 157).

### Генетические связи основных классов неорганических соединений

Классы соединений находятся в тесной взаимосвязи, в том числе их объединяют **генетические связи**, раскрывающие происхождение (генезис) веществ, их родство. Генетические связи между классами неорганических соединений отражают получение веществ одного класса из веществ другого класса.



**Задание.** Составьте уравнения реакций, иллюстрирующих данную схему. Укажите, в каких случаях невозможно осуществить переходы от одних классов к другим и где представленные на схеме стрелки «не работают».

**Основные понятия.** Классификация неорганических и органических соединений • Оксиды • Основания • Кислоты • Амфотерные гидроксиды • Соли • Генетические связи между классами соединений

### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Составьте графические формулы гидроксидов, соответствующих следующим оксидам: CrO, CrO<sub>3</sub>, MnO, SO<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>O, Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Классифицируйте гидроксиды, формулы которых вы составили.
- ▲ 2. С какими из веществ – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, S, Br<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(конц.) – реагирует алюминий? Напишите уравнения реакций и укажите условия их осуществления.
- 3. Как с помощью одного реагента различить хлорид натрия, хлорид магния и хлорид алюминия? Напишите уравнения реакций.
- 4. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:
- Ca → CaO → Ca(OH)<sub>2</sub> → Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> → Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → CaSiO<sub>3</sub>
  - P → P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> → H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> → Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> → Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> → P
- Назовите вещества, классы, к которым они относятся, и укажите типы реакций. Для реакций в растворах электролитов составьте ионные уравнения.
- 5. К 10 г смеси магния и его оксида прилили раствор соляной кислоты. Какова массовая доля оксида магния в смеси, если объём выделившегося газа – 7,84 л (н. у.)?

### **Распространение химических элементов в природе, роль некоторых элементов в растительном и животном мире**

(Дополнительный материал к главе 10)

Все живые существа, в том числе человек, находятся в тесном контакте с окружающей средой. Пищевые продукты и питьевая вода способствуют нахождению в организме практически всех химических элементов, которые постоянно поступают в ткани и выводятся из них. Элементы, необходимые для построения клеток организма и жизнедеятельности, называются **биогенными**. По содержанию в живых клетках их делят на **макроэлементы** (содержание 10<sup>-2</sup>% и выше), **микроэлементы** (содержание 10<sup>-3</sup>–10<sup>-5</sup>%) и **ультрамикроэлементы** (содержание 10<sup>-6</sup>% и ниже).

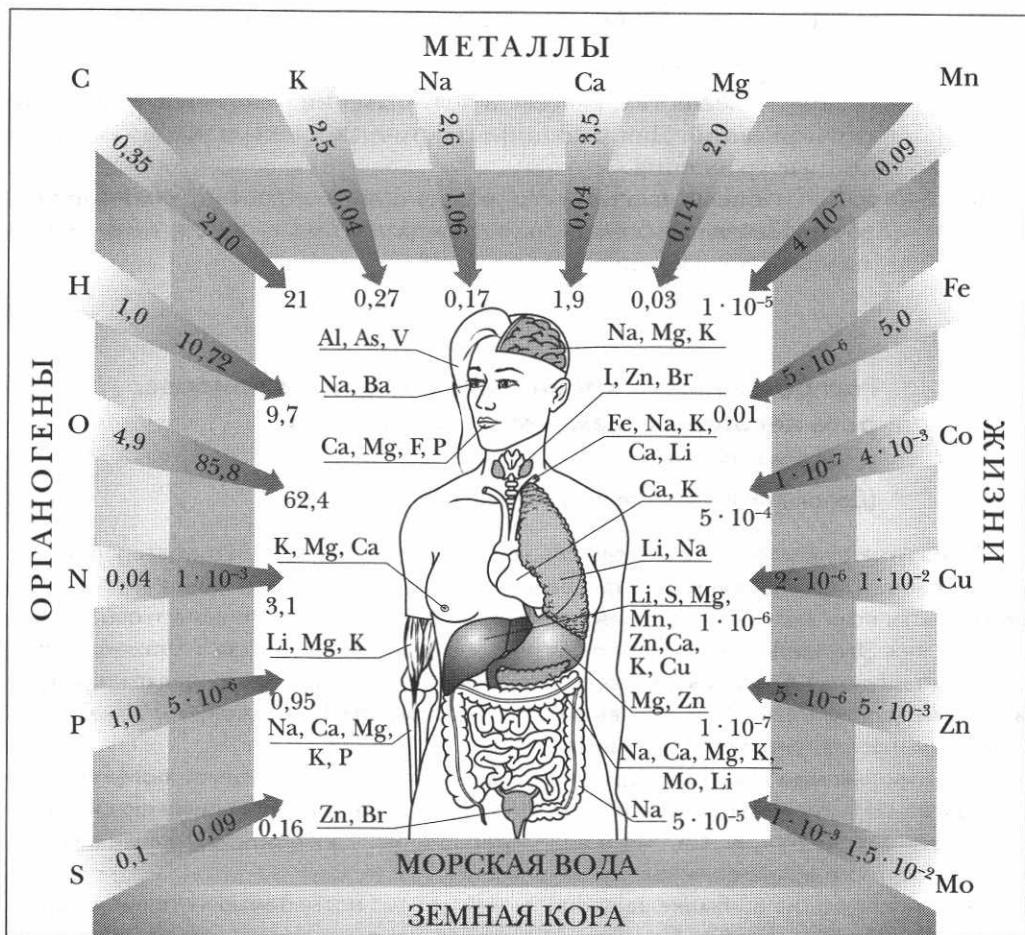
По выполняемым функциям среди биогенных элементов выделяют **органогенные элементы** – основу живых систем (C, O, H, N, P, S), **элементы, обеспечивающие электролитный баланс** (Na, K, Ca, Mg и др.), и **регуляторы** – элементы, входящие в состав ферментов, гормонов, витаминов.

Активное участие в обмене веществ принимают так называемые **металлы жизни** – K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn и Mo. В организме все они или содержатся в виде свободных катионов, или являются ионами-комплексообразователями, связанными с **биолигандами**.

Химический состав живых организмов тесно связан с химическим составом окружающей среды. Биогенные элементы являются связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем (рис. 69).

Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах циркулируют из внешней среды в организм и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называют **биогеохимическими циклами** (термин введен академиком В.И. Вернадским). Неполная замкнутость этих циклов (их неполная сбалансированность) в свое время обеспечила накопление кислорода и азота в атмосфере и различных химических элементов в литосфере.

Циклы функционируют под действием биологических и геологических факторов и обеспечивают устойчивость (постоянный количественный состав химических элементов)



**Рис. 69.** Содержание (% масс) элементов-органогенов и металлов в земной коре, морской воде и организме человека

и саморегуляцию всей системы — Земли. Хозяйственная деятельность человечества изменяет глобальный баланс элементов и вовлекает в окружающую среду новые химические соединения, ранее отсутствовавшие в природных биогеохимических циклах. В результате возникают экологические проблемы. Так, круговороты некоторых элементов (азота, серы, фосфора, калия, тяжёлых металлов) в настоящее время превратились в природно-антропогенные, в значительной мере незамкнутые. Это приводит к накоплению упомянутых элементов в экологических сообществах и, соответственно, к изменению их воздействия на живые системы.

Существуют заболевания, связанные с аномальным содержанием некоторых элементов в почве, водоемах того или иного географического района. Такие заболевания называют **эндемическими**. К ним относят эндемический зоб (недостаток иода), кариес (недостаток фтора), флюороз (избыток фтора), борный энтерит (избыток бора), болезнь Кашина — Бека, или урвская болезнь (избыток стронция и бария), цирроз печени у овец (избыток меди). Из-за неравномерного распределения селена как результата действия экологических факторов в ряде стран выявляются болезни, связанные с его недостатком.

Дефицит селена может вызвать заболевания различных органов и систем органов, в том числе онкологические, является основной причиной преждевременного старения и уменьшения продолжительности жизни. Согласно данным исследований Института питания РАМН и результатам клинических исследований, почти на всей территории России наблюдается дефицит микроэлемента селена. К наиболее селенодефицитным относят Урал, Сибирь, Приморье и другие северные регионы. Здесь содержание селена в суточном пищевом рационе человека составляет 30–60 мкг при физиологической потребности 180–220 мкг.

Железо входит в состав гемоглобина крови, обратимо связывает молекулярный кислород. У взрослого человека в крови содержится около 5 г железа. В процессе жизнедеятельности в организме происходит постоянный распад и синтез гемоглобина. Для восстановления железа, потеряного с распадом гемоглобина, человеку необходимо его суточное поступление в организм около 25 мг. Недостаток железа в организме приводит к заболеванию — анемии. Однако избыток железа в организме тоже вреден. С ним связан сидероз глаз и лёгких — заболевание, вызываемое отложением соединений железа в тканях этих органов.

Недостаток в организме меди вызывает разрушение кровеносных сосудов. Кроме того, считают, что его дефицит служит причиной раковых заболеваний. В некоторых случаях поражение раком лёгких у людей пожилого возраста врачи связывают с возрастным снижением меди в организме. Однако избыток меди приводит к нарушению психики и параличу некоторых органов (болезни Вильсона). Вред причиняют лишь большие количества соединений меди. В малых дозах они используются в медицине как вяжущее и бактериостатическое (задерживающее рост и размножение бактерий) средство. Так, например, сульфат меди (II)  $\text{CuSO}_4$  используют при лечении конъюнктивитов в виде глазных капель (0,25-% раствор). При ожогах кожи фосфором производят её обильное смачивание 5-% раствором сульфата меди (II).

Следует указать, что все цветные и особенно тяжёлые (расположенные в конце периодической системы) металлы в количествах выше допустимых — ядовиты.

Всем живым организмам присуще явление **ионной асимметрии** — неравномерное распределение ионов внутри и вне клетки. Например, внутри клеток мышечных волокон, сердца, печени, почек имеется повышенное содержание ионов калия по сравнению с внеклеточным пространством. Концентрация ионов натрия, наоборот, выше вне клетки, чем внутри неё. Интересно, что по мере старения организма градиент концентраций ионов калия и натрия на границе клетки падает. При наступлении смерти концентрация калия и натрия внутри и вне клетки сразу же выравнивается.

В наше время достаточно весомое место в медицине и биологии занимает активно развивающееся учение о микроэлементах, т. е. о нарушении баланса нормального содержания микроэлементов в организме человека.

### **Выводы**

- 1.** Металлами являются все *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, а также и некоторые *p*-элементы. К ним относятся также благородные газы.
- 2.** Более 80 % всех элементов — металлы. Они расположены в начале периодов в I–III группах и в чётных рядах больших периодов. Для их атомов характерно небольшое число электронов на внешнем энергетическом уровне (обычно 1–2, реже 3–4).
- 3.** Простые вещества — металлы — кристаллы с особым металлическим блеском, пластины, электро- и теплопроводны. Элементы-металлы образуют кислородные соединения основного характера. Большинство металлов — восстановители.
- 4.** Элементы-неметаллы расположены в IIIA–VIIIA-группах периодической системы, занимая её верхний правый угол. На внешнем энергетическом уровне в атомах неметаллов находится от 3 до 8 электронов. Неметаллы бывают в различных агрегатных состояниях, для некоторых из них характерна аллотропия.
- 5.** Элементы-неметаллы образуют газообразные водородные соединения и кислородные соединения кислотного характера; проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.
- 6.** Встречаются простые и сложные соединения химических элементов. Сложные вещества подразделяются на классы: оксиды, основания, кислоты, соли и др. Вещества связаны между собой генетическими связями и взаимосвязями.

# Раздел V

## Взаимосвязь неорганических и органических соединений

### Глава 11

#### Классификация и взаимосвязь неорганических и органических веществ

#### § 55. Общая характеристика неорганических и органических соединений и их классификация

**?** Какие из веществ, формулы которых приведены ниже, относятся к органическим, а какие — к неорганическим:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ?

Назовите следующие вещества и составьте их классификацию:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

В быту, медицине широко применяются питьевая и техническая сода, перманганат калия, пероксид водорода, гипс, хлорид натрия, спиртовый раствор иода, этиловый спирт. К какому классу соединений они относятся, какими отличительными химическими и физическими свойствами обладают?

В чём вы видите различие между органическими и неорганическими веществами?

Изучая химию, вы познакомились с разнообразными веществами и знаете, что они различаются по составу, строению и свойствам.

По составу химические вещества подразделяют на простые и сложные.

*Простые вещества* образуются атомами одного и того же элемента и поэтому являются формой существования элемента в свободном состоянии. Может ли один и тот же элемент образовывать несколько простых веществ? Вы, конечно, помните о явлении аллотропии и легко сможете привести примеры *аллотропных форм кислорода, углерода, серы*.

Простых веществ сравнительно немного. В настоящее время известно более 100 химических элементов, образующих около 400 простых веществ.

Все химические элементы традиционно подразделяют на *металлы и неметаллы* (см. § 53).

Итак, следует различать понятия «металл как химический элемент» и «металл как вещество, находящееся в металлическом состоянии» (в физическом смысле).

**Задание.** Сравните свойства металла железа и неметалла серы.

*Сложные вещества* значительно разнообразнее. Возможности комбинирования атомов различных элементов и их количества в молекулах сложных соединений очень велики, а каждое изменение качественного и количественного состава молекул влечёт за собой изменение свойств веществ, т. е. образование новых соединений.

В настоящее время известно огромное количество сложных веществ, причём как природных, так и полученных искусственно.

Все сложные вещества подразделяют на две большие группы: *неорганические* (их более 500 тыс.) и *органические* (их более 10 млн).

### **Неорганические вещества**

Представим многообразие неорганических веществ в виде следующей схемы (схема 7).

Вы знаете, что вещества также можно подразделять на *электролиты* и *неэлектролиты* по их способности диссоциировать на ионы.

**Задание.** В ряду предложенных соединений выберите электролиты и неэлектролиты: NaCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, CuSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, HNO<sub>3</sub>, KOH, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Какой тип связи характерен для этих соединений? Проводят ли электрический ток такие вещества, как керосин, бензин, ацетон, которые широко используются в народном хозяйстве и быту?

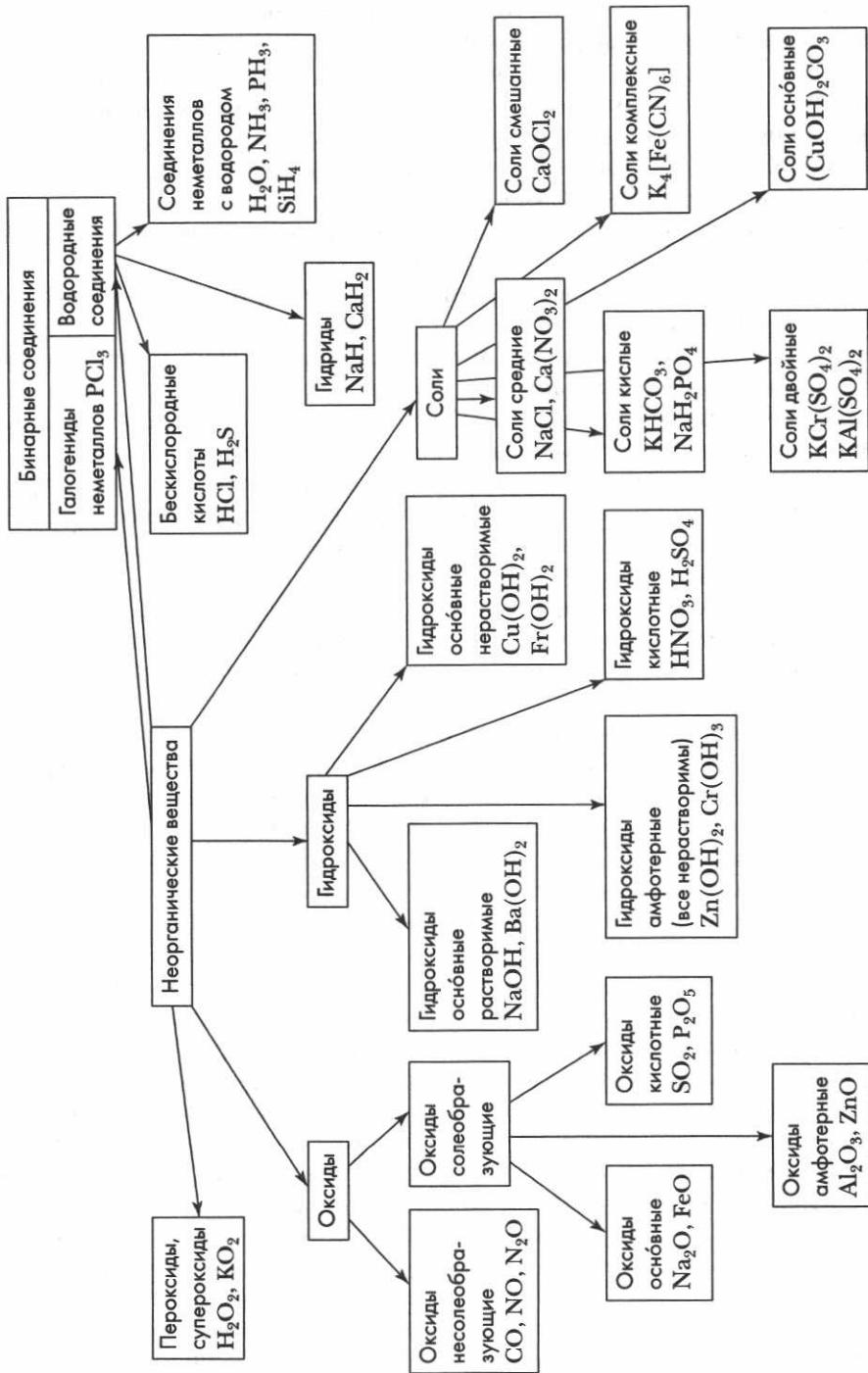
Существуют и другие классификации веществ, например деление их на *растворимые* и *неравторимые*. Попытки классифицировать вещества по разным признакам связаны с их огромным многообразием в живой и неживой природе.

### **Органические вещества**

Объединяющую роль между живой и неживой природой выполняет элемент *углерод*. Аллотропные модификации углерода и его соединения изучает *неорганическая химия*. Углеводороды и их производные – это объект изучения *органической химии*. Мир органических веществ значительно более многообразен и многочислен по сравнению с неорганическими веществами. Их известно более 10 млн, но число это растёт, т. к. каждый год в лабораториях всего мира химики получают около 30 тыс. органических веществ – лекарств, полимеров, моющих средств и т. д. (См. учебник химии для 10 класса, главы 16, 17.)

Во второй половине XX в. учёные активно занимались исследованиями живой природы. Об этом свидетельствует тот факт, что из 39 Нобелевских премий по химии, вручённых за 20 лет (1977–1996 гг.), 21 премия (больше половины) была получена за решение химико-биологических проблем. Это и неудивительно, ведь живая клетка – это настояще царство больших и малых молекул, которые непрерывно взаимодействуют, образуются и распадаются. В организме человека реализуется около 100 000 процессов, причём каждый из них представляет собой совокупность различных химических превращений. В одной клетке организма может происходить примерно 2000 реакций.

*Схема 7. Многообразие неорганических веществ*



Органические соединения отличаются, как правило, от неорганических рядом **характерных особенностей**:

- почти все органические вещества горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя  $\text{CO}_2$  (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен с другими элементами периодической системы;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединённых в цепи (открытые или замкнутые);
- молекулы большинства органических соединений не диссоциируют на достаточно устойчивые ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- органические вещества имеют более низкие температуры фазовых переходов ( $t_{\text{кип}}, t_{\text{пл}}$ ), особенно по сравнению с ионными соединениями;
- в типичных химических превращениях «углеродный скелет» органической молекулы обычно не нарушается – в реакциях принимают участие периферийные группы, называемые функциональными, или атомы, связанные кратными связями;
- среди органических соединений широко распространено явление *изомерии*: молекулы органических веществ при одном и том же составе и одинаковых молекулярных массах могут иметь различную структуру и совершенно различные свойства.

Именно явлением изомерии объясняется существование громадного числа органических соединений. Например, формуле  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  соответствует 80 изомеров.

Несмотря на огромное многообразие органических соединений, они состоят из небольшого числа элементов. В состав органических веществ всегда входят углерод и водород, часто – кислород, реже – фосфор, сера, галогены, в отдельных случаях в их состав входят металлы (Mg, Fe и др.).

В биосфере Земли органические вещества играют первостепенную роль. Вся жизнь на Земле связана с их возникновением и превращениями. Как ориентироваться в громадном количестве органических соединений? Для этого их нужно классифицировать. С этой целью в молекуле органического соединения выделяют углеродный скелет и функциональные группы.

*Углеродный скелет* представляет собой последовательность химически связанных между собой атомов углерода. *Функциональные группы* образуют все атомы, кроме водорода, или группы атомов, связанные с атомом углерода.

В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения подразделяют на *ациклические* и *циклические* (схема 8).

К функциональным группам принадлежат  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$  и др. Углеводороды не имеют функциональных групп. Общая классификация органических соединений представлена в таблице 60.

Среди органических соединений важное место занимают *высокомолекулярные вещества*. Белки, нукleinовые кислоты, крахмал, гликоген, натуральный

**Схема 8. Классификация органических соединений  
в зависимости от строения углеродного скелета**

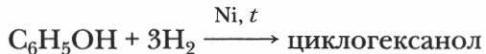
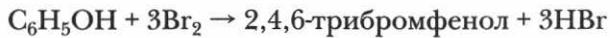
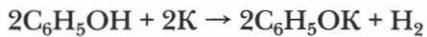
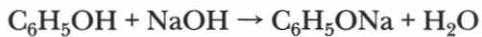


каучук, целлюлоза относятся к природным полимерам. Они выполняют огромную биологическую роль, а также служат источником для получения различных ценных материалов. С середины XX в. началось широкое внедрение в промышленность синтетических высокомолекулярных соединений. Полимеры и композиции на их основе являются ценными заменителями многих природных материалов — металлов, кожи, дерева, клеев и др.

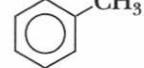
**?** Какие полимеры активно применяются в быту, медицине?

Многими реагентами в органической химии являются неорганические вещества. Это свидетельствует о единстве и многообразии мира веществ.

Вспомните, например, характерные реакции для фенола, в которых реагентами выступают неорганические вещества:



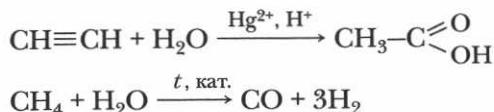
**Таблица 60. Классификация органических соединений**

Название, общая формула	Отличительный признак	Примеры
1	2	3
Углеводороды R—H 1) алканы 2) циклоалканы 3) алкены 4) алкадиены 5) алкины 6) арены	Цепь $\begin{array}{c}   &   \\ -C & -C - \\   &   \end{array}$ Цикл $[-C-]_n$ $\begin{array}{c}   &   \\ -C=C- \\   &   \end{array}$ $\begin{array}{c}   &   &   \\ -C=C-C=C- \\   &   \end{array}$ $-C\equiv C-$ одно или несколько бензольных колец	$CH_3-CH_2-CH_3$  $CH_3-CH=CH_2$ $CH_2=CH-CH=CH_2$ $CH_3-C\equiv CH$  
Галогенопроизводные углеводородов R—X, где X — F, Cl, Br, I	$\begin{array}{c}   \\ -C-X \\   \end{array}$	$CH_3-CH_2-Cl$
Спирты R—OH (R — ациклический, алициклический радикал)	$\begin{array}{c}   \\ -C-OH \\   \end{array}$	$CH_3-CH_2-OH$ 
Спирты многоатомные	$HO-R-R-OH$ $R(OH)-R(OH)-ROH$	$CH_2OH-CH_2OH$
Фенолы R—OH (R — ароматический радикал)		$C_6H_5OH$
Простые эфиры R—O—R	$-O-$	$CH_3-O-CH_3$
Альдегиды R—COH	$-C\begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ / \end{array} H$	$CH_3-C\begin{array}{l} \diagdown \\ O \\ / \end{array} H$

Окончание таблицы 60

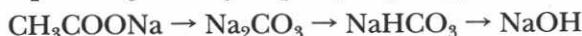
1	2	3
Кетоны $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}_1 \end{array}$	$>\text{C}=\text{O}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Карбоновые кислоты $\text{R}-\text{COOH}$ , одноосновные, двухосновные	$-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\overset{  }{\text{C}}}=\text{O}$ $\text{HOOC}-\text{COOH}$
Сложные эфиры $\text{R}-\text{COO}-\text{R}_1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O}- \end{array}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\overset{  }{\text{C}}}=\text{O}$
Углеводы-моносахариды 1) альдозы 2) кетозы	$\begin{array}{c} >\text{C}-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{C}}}=\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\underset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\text{OH} \\   \\   \end{array}$	$\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\underset{\text{H}}{\overset{  }{\text{C}}}=\text{O}$ $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3-\underset{\text{O}}{\overset{  }{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$
Нитросоединения $\text{R}-\text{NO}_2$	$-\text{NO}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Амины $\text{R}-\text{NH}_2$ $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$ $\text{R}-\underset{\text{R}}{\overset{ }{\text{N}}}-\text{R}$	$-\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $\text{CH}_3-\text{NH}-\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Аминокислоты ( $\alpha$ ) $\text{R}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{ }{\text{C}}}=\text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\overset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$
Кремнийорганические соединения		
Алкилсиланы $\text{R}-\text{SiH}_3$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{Si}-\underset{ }{\overset{ }{\text{C}}}- \\   \\   \end{array}$	$\text{CH}_3\text{SiH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2,$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}, (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
Металлорганические соединения		
Алкилметаллы $\text{R}-\text{Me}$ (I) $\text{R}-\text{Me}$ (II) — $\text{R}$ $\text{R}-\underset{\text{R}}{\overset{ }{\text{Me}}}$ (III) — $\text{R}$ $\text{R}-\underset{\text{R}}{\overset{ }{\text{Me}}}$ (IV) — $\text{R}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\underset{ }{\overset{ }{\text{Me}}} \\   \end{array}$	$\text{CH}_3\text{Na}$ $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Zn}$ $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$

О тесной связи между органическими и неорганическими веществами говорят и тот факт, что *целый ряд веществ может взаимодействовать как с неорганическими, так и с органическими соединениями*, например вода. В воде идёт гидролиз неорганических солей, вода взаимодействует со щелочными, щелочноземельными металлами и их гидридами. В то же время вода – активный участник многих реакций органических веществ:



**Задание.** Приведите примеры других веществ, которые являются реагентами при образовании неорганических и органических соединений.

О взаимосвязи представителей органического и неорганического мира веществ свидетельствует возможность получения органических соединений из неорганических и наоборот, например:

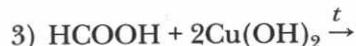
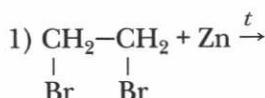


**Задание.** Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение этих веществ, укажите условия их протекания, назовите вещества и классы, к которым они относятся.

**Основные понятия.** Неорганические вещества • Классификация неорганических веществ • Органические вещества • Классификация органических веществ • Связь между органическими и неорганическими веществами

#### Вопросы и задания

- 1. Сопоставьте строение и свойства: а) воды и спиртов; б) аммиака и первичных аминов.
- 2. Напишите уравнения гидролиза карбоната натрия и какого-либо триглицерида.
- 3. Как можно получить полихлорвинил из карбоната кальция? Напишите уравнения возможных реакций.
- 4. Закончите уравнения реакций:



- 5. Докажите с помощью химических реакций амфотерность гидроксида цинка и глицина.

## § 56. Химические реакции в системе природных взаимодействий. Классификация неорганических и органических реакций



Что такое химические реакции?

Каковы признаки осуществления реакций?

По каким критериям можно классифицировать реакции?

С первых шагов изучения химии мы говорим о химических реакциях. Действительно, химические процессы являются одним из главных предметов химической науки. Что же отличает химические реакции от других видов взаимодействий?

*Химические реакции – это процессы превращения одних веществ в другие.* Каким образом они происходят? Мы знаем, что в ходе любой реакции разрушаются химические связи между частицами исходных веществ, атомы, молекулы или ионы перегруппировываются, возникают новые химические связи.

*Обобщая наши знания о химических реакциях,* важно рассмотреть, почему, при каких условиях и как они осуществляются. Отвечая на все эти вопросы, следует иметь в виду, что способность вещества вступать в те или иные реакции – его *реакционная способность* – зависит от природы вещества, его состава и строения, которые, в свою очередь, определяют свойства вещества. Важно также понимать, выгодно ли образование новых химических связей, будет ли компенсирована энергия, затраченная на разрушение связей в исходных веществах. С этих позиций химические реакции рассматриваются *химической термодинамикой*. Не менее важно представлять себе, как будет осуществляться химическая реакция, по какому механизму и каковы условия её «запуска». Этот круг вопросов рассматривается *химической кинетикой*.

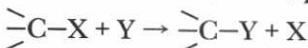
Вокруг нас и внутри нас непрерывно осуществляются сотни разнообразных химических реакций. Для того чтобы сориентироваться в многообразии химических реакций, нужна их систематизация. Важнейшей логической операцией систематизации является *классификация*.

Из курса неорганической химии вы знаете, что химические реакции различаются по числу и составу реагирующих веществ (табл. 61).

*Типология химических реакций* между органическими веществами иная. Здесь важно определить, как преобразуется органическое вещество: происходит ли замещение одних атомов в его молекуле другими или осуществляется присоединение (за счёт π-связи) и др. В связи с этим в органической химии выделяют следующие типы реакций.

### 1. Реакции замещения

В этих реакциях какой-либо атом или группа атомов замещает в молекуле органического вещества другой атом или группу атомов:



Например:



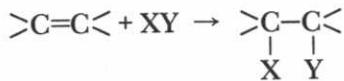
**Таблица 61. Классификация реакций по числу и составу реагирующих веществ**

Типы реакций	Примеры
<i>Реакции соединения</i> – реакции, в ходе которых из нескольких простых или сложных веществ образуется сложное вещество	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2\text{HCl}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
<i>Реакции разложения</i> – реакции, в ходе которых из сложного вещества образуется несколько других простых или сложных веществ	$2\text{HgO} \xrightarrow{t} 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow$ $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
<i>Реакции замещения</i> – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия простого и сложного веществ образуются другое простое и другое сложное вещества	$2\text{Al} + 3\text{CuCl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{Cu}$ $\text{CuO} + \text{H}_2 \xrightarrow{t} \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Реакции обмена</i> – реакции, в ходе которых в результате взаимодействия двух сложных веществ образуются два других сложных вещества	$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

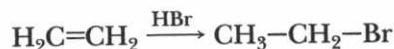
В неорганической химии мы бы могли отнести такую реакцию к реакциям обмена. В органической же химии важны прежде всего те изменения, которые претерпела органическая молекула: атом брома в молекуле бромметана замещён на гидроксильную группу –ОН. Поэтому эта реакция относится к реакциям замещения.

## 2. Реакции присоединения

В результате таких реакций какой-либо реагент присоединяется к молекуле органического вещества по кратной (двойной или тройной) связи:

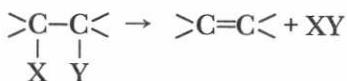


В случае кратной связи одна общая электронная пара обусловливает  $\sigma$ -связь, остальные –  $\pi$ -связи. В ходе реакций присоединения происходит разрыв именно менее прочной  $\pi$ -связи. Например:

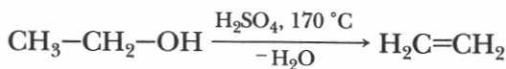


## 3. Реакции отщепления

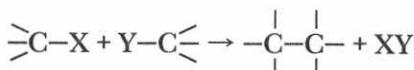
В таких реакциях две  $\sigma$ -связи С–Х и С–Y разрушаются, а новая углерод-углеродная  $\pi$ -связь формируется:



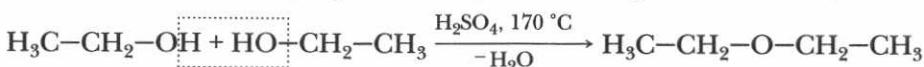
Например, *внутримолекулярная дегидратация спиртов*:



Возможен и другой случай: две взаимодействующие молекулы объединяются в одну за счёт отщепления продукта XY:



Например, *межмолекулярная дегидратация спиртов*:



Для классификации химических реакций существуют и другие критерии.

*По признаку обратимости* реакции могут быть **обратимыми** и **необратимыми** (табл. 62).

**Таблица 62. Классификация химических реакций по признаку обратимости**

Химические реакции	
Необратимые	Обратимые
<p>Реакции, которые осуществляются только в прямом направлении. Они происходят до полного расходования одного из реагентов.</p> <p>Примеры:</p> $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + Q$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	<p>Реакции, которые протекают как в прямом, так и в обратном направлениях при одинаковых условиях.</p> <p>Примеры:</p> $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \xrightleftharpoons[t, p, \text{Fe}]{\text{ }} 2\text{NH}_3$ <p>(синтез аммиака)</p> $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{ }} \text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>(этерификация)</p>

*По тепловому эффекту* различают реакции **экзотермические** и **эндотермические**. Например, экзотермической является реакция горения пропана:



Эндотермической является реакция разложения карбоната кальция:



**Проблема.** Почему гидрирование этилена – экзотермический, а бензола – эндотермический процессы? Дайте мотивированный ответ.

Одним из важнейших признаков для классификации реакций является *термодинамический критерий*, оценка возможности их осуществления. Давайте вспомним, на какие группы можно подразделить все химические процессы по признаку возможности их осуществления в данных условиях? Термодинамическая осуществимость того или иного процесса зависит от знака  $\Delta G^\circ$ : термодинамически осуществимыми являются реакции, для которых  $\Delta G < 0$ . В зависимости от знака энтропийного и энтальпийного факторов можно выделить следующие разновидности реакций.

**1. Экзотермические реакции, в ходе которых энтропия возрастает:**

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S > 0$$

Реакции самопроизвольно осуществимы в данных условиях и необратимы, например:

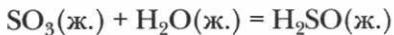
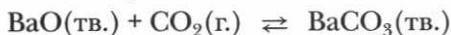


К реакциям такого типа можно отнести многие реакции горения как простых, так и сложных веществ.

**2. Экзотермические реакции, в ходе которых энтропия убывает:**

$$\Delta H < 0, \quad \Delta S < 0$$

Например:



Несмотря на убывание энтропии, такие реакции осуществимы за счёт выделения теплоты, как правило, при невысоких значениях температуры, когда вклад энтропийного фактора не столь значителен.

**3. Эндотермические реакции, в ходе которых энтропия возрастает:**

$$\Delta H > 0, \quad \Delta S > 0$$

В этом случае осуществлению реакции способствует энтропийный фактор, но противодействует энтальпийный, знак  $\Delta G^\circ$  зависит от их соотношения. Реакции обратимы.

Например:



Очень часто такие реакции при стандартных условиях (298 К) практически неосуществимы, но они становятся возможны при более высокой температуре, когда вклад энтропийного фактора значительно возрастает.

**?** Почему среди перечисленных реакций не рассмотрены эндотермические процессы, в ходе которых энтропия убывает? Вспомните, как классифицируют реакции по составу и количеству участвующих в реакции веществ. Чем отличаются классификации, принятые в органической и неорганической химии?

Многие реакции довольно трудно классифицировать по признаку числа и состава участвующих в реакции веществ.

Поэтому большинство реакций принадлежит к более сложному «комбинированному» типу.

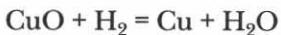
Классификация реакций *по признаку изменения степеней окисления* атомов элементов приведена на схеме 9.

**Схема 9. Классификация реакций по признаку изменения степени окисления элементов**

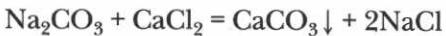


Напомним, что **окислительно-восстановительные реакции** – это реакции, в ходе которых изменяются степени окисления атомов элементов.

Примером окислительно-восстановительной реакции может быть восстановление меди из оксида меди (II):



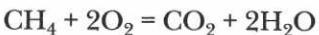
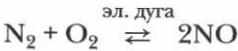
Примером реакции без изменения степени окисления может быть реакция ионного обмена:



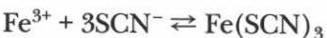
Окислительно-восстановительные реакции, в свою очередь, подразделяются на межмолекулярные и внутримолекулярные.

По числу фаз в реакционной системе реакции разделяются на реакции *в гомогенных и гетерогенных системах*.

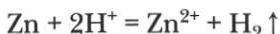
Приведём примеры таких реакций. Так, реакциями, происходящими *в гомогенных системах*, являются реакции между газами:



Примерами реакций в гомогенных системах могут служить реакции в растворах электролитов:

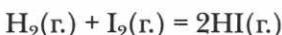


Многие реакции происходят в гетерогенных системах. Это, как правило, реакции с участием веществ в твёрдой фазе. В таких случаях реакции осуществляются на поверхностях раздела фаз. Например:



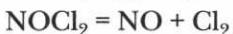
■ В отношении кинетики реакций химические реакции подразделяют или по признаку молекулярности реакции, или по признаку порядка реакции. Рассмотрим классификацию реакций по признаку молекулярности реакции. Напомним, что молекулярность определяется числом молекул, одновременным взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения, и по числу частиц, участвующих в реакции (или, вернее, в элементарном акте), реакции подразделяют на **мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные**.

Реакции, которые происходят при столкновении двух частиц реагирующих веществ, являются **бимолекулярными**. Например:



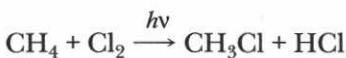
Реакции, происходящие при столкновении трёх частиц реагирующих веществ (**тримолекулярные**), чрезвычайно редки, но существуют.

Возможны процессы, происходящие не в результате столкновения частиц реагирующих веществ, а в результате диссоциации молекул реагентов или внутримолекулярных перегруппировок. Такие реакции являются **мономолекулярными**. Например:

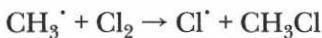
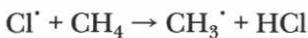
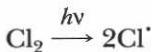


Процессы, осуществляющиеся при одновременном столкновении четырёх и более частиц, являются маловероятными и практически неизвестны.

С точки зрения химической кинетики реакции также можно подразделить на **простые** (осуществляются в одну стадию) и **сложные** (осуществляются в несколько стадий). Выше были приведены примеры моно- и бимолекулярной реакции. Это также примеры простых реакций. Большинство химических реакций осуществляются в несколько стадий, т. е. являются сложными. Например, реакция хлорирования метана:



является сложной и происходит в несколько стадий:



В этом случае понятие «молекулярность» корректнее использовать по отношению к каждой из стадий процесса.

■ Кстати, вышеназванную реакцию образования иодоводорода на самом деле можно отнести к сложным реакциям. Детальное изучение кинетики образования иодоводорода показало, что сначала молекулы иода распадаются на атомы:



Затем происходит тримолекулярная реакция:



По способу воздействия на осуществление реакции могут быть *катализитическими, фотохимическими, радиохимическими* и т. д.

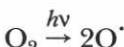
■ К **фотохимическим реакциям** относят реакции, происходящие под действием света. Многие реакции являются фотохимическими. Это, например, реакции галогенирования алканов, синтеза хлороводорода из хлора и водорода, процесс **фотосинтеза** в зелёных растениях:



Разложению под действием света подвергается пероксид водорода — здесь мы сталкиваемся с явлением фотолиза:



Фотохимической является и реакция синтеза озона из кислорода:



Суммарное уравнение:  $3O_2 = 2O_3$

Обобщенная классификация реакций представлена в таблице 63.

**Таблица 63. Классификация реакций**

№ п/п	Классификационные признаки	Типы реакций
1	2	3
1	Тепловой эффект реакции	Экзотермические и эндотермические реакции
2	Число и состав реагентов и продуктов реакции	Реакции соединения, разложения, замещения и обмена
3	Изменение степени окисления элементов в ходе реакции	Окислительно-восстановительные и протекающие без изменения степеней окисления

1	2	3
4	Число фаз в системе	Гомогенные и гетерогенные реакции
5	Виды частиц, участвующих в элементарном акте реакции	Ионные, атомно-молекулярные, радикальные реакции
6	Молекулярность реакции	Мономолекулярные, бимолекулярные, тримолекулярные
7	Обратимость процесса	Обратимые и необратимые реакции
8	Способ воздействия на скорость реакции	Кatalитические, фотохимические, радиационные и другие реакции
9	Число направлений осуществления реакций	Простые и сложные реакции

**Основные понятия.** Реакционная способность веществ • Реакции соединения, разложения, замещения и обмена • Реакции присоединения и отщепления • Экзотермические и эндотермические реакции • Обратимые и необратимые реакции • Окислительно-восстановительные реакции • Реакции простые и сложные

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Перечислите критерии, в соответствии с которыми можно классифицировать химические реакции.
- 2. Приведите по три примера органических и неорганических реакций, которые являются: а) обратимыми, б) необратимыми, в) экзотермическими, г) эндотермическими. Запишите уравнения таких реакций.
- 3. К какому типу можно отнести предложенные реакции (используйте для классификации разные критерии):
  - а) разложение пероксида водорода;
  - б) разложение нитрата свинца (II);
  - в) разложение карбоната гидроксомеди (II);
  - г) гидратация оксида кальция.
 Опишите признаки каждой реакции.

- 4. Докажите, что в ряду метанол – метаналь – муравьиная кислота происходит окисление органического вещества. Что можно выбрать в качестве окислителя метанола до метаналя; метаналя до муравьиной кислоты? Запишите соответствующие уравнения реакций.
  - 5. Дайте всестороннюю характеристику реакции:
- $$\text{CO(г.)} + 2\text{H}_2\text{(г.)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH(ж.)} + Q$$
- Рассмотрите возможности смещения равновесия.
- 6. Приведите несколько примеров органических и неорганических обратимых реакций. Сопоставьте обратимость реакции с термодинамическим критерием возможности осуществления реакции.
  - 7. Приведите 10 примеров каталитических реакций. Укажите катализаторы.

## § 57. Органические и неорганические вещества в живой природе



Какие вы знаете основные отличия живого вещества от неживого?

Назовите основные формы существования химических элементов в природе.

Как вы себе представляете химическую картину природы?

**Неорганические вещества** – основа неживой природы, **органические** – основа живой природы. Однако это утверждение условно, т. к. обе группы веществ могут входить в состав объектов и неживой, и живой природы, между которыми существует тесная взаимосвязь.

### Строение, элементный состав и взаимосвязи объектов живой и неживой природы

В пределах Солнечной системы живые организмы существуют на Земле. В составе Земли выделяют важнейшие области: ядро, мантию, кору, гидросферу и атмосферу.

Неоспорим факт, что неживое и живое нашей планеты состоит из химических элементов. В настоящее время известно уже 115 элементов. В природе обнаружено 92 элемента. Многие химические элементы участвуют в круговой миграции (круговоротах) в литосфере, гидросфере, атмосфере.

■ Согласно биогеохимической теории В.И. Вернадского существует **биогенная миграция атомов** по цепочке «воздух → почва → вода → пища → человек», в результате которой практически все элементы, окружающие человека во внешней среде, в большей или меньшей степени проникают внутрь организма. Содержание некоторых элементов в организме по сравнению с окружающей средой повышенное – это называют биологическим концентрированием элемента.

Например, углерода в земной коре 0,35 %, а по содержанию в живых организмах углерод занимает второе место (21%). Однако эта закономерность наблюдается не

всегда. Так, кремния в земной коре 27,6%, а в живых организмах его мало, алюминия в земной коре — 7,45%, а в живых организмах —  $1 \cdot 10^{-5}\%$ .

В состав клеток входят разные *органические вещества*. Основу их молекул составляют атомы углерода, связанные между собой и с другими атомами ковалентными связями. В состав клетки входят такие органические вещества, как *углеводы, липиды, белки, нуклеиновые кислоты, АТФ* и др. Сложные по строению молекулы органических соединений называют *макромолекулами*. Они состоят из более простых и небольших молекул, так называемых структурных единиц. Они специфичны для разных веществ. Так, молекулы белка состоят из аминокислот, а нуклеиновые кислоты — из нуклеотидов. Структурные единицы белков и нуклеиновых кислот одинаковы у всех организмов — от бактерий до человека, что говорит о единстве происхождения всего живого мира.

**?** Могут ли атомы элементов перемещаться от неживого вещества в состав живого или наоборот?

Речь идёт о круговороте химических элементов в природе. Это прежде всего круговороты **элементов-органогенов**. В учебнике химии для 9 класса рассмотрены круговороты серы, азота, фосфора, углерода и их схемы (§ 35, 38, 45, 80). Приведём примеры миграции углерода, азота и кислорода из неживого в живое.

**Азот** — важнейший химический элемент. С одной стороны, это элемент жизни, органогенный элемент, входящий в состав белков, нуклеиновых кислот. С другой — он образует простое вещество  $N_2$ , которое называют «безжизненным». Молекулярный азот большинством живых организмов не усваивается.

При грозовых разрядах атмосферный азот вступает в реакции соединения с кислородом, образуя *оксиды азота(II) и (IV)*. Эти оксиды взаимодействуют с водой в присутствии кислорода, образуя *азотную кислоту*:  $4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$ . Попадая с осадками в почву, азотная кислота образует нитраты, которые хорошо растворимы в воде. Их используют растения для своего роста и развития. При отмирании растений ткани, содержащие белок, разлагаются. При этом получаются такие минеральные вещества, как аммиак, соли аммония, нитраты и молекулярный азот.

Растения служат пищей для животных, а человек питается как растительной, так и животной пищей. У человека и животных в процессе метаболизма (обмена веществ) образуются такие продукты, как аммиак, мочевина, мочевая кислота, которые выделяются в окружающую среду.

Жизнь невозможна без *кислорода*. Он появляется в процессе жизни и служит основным условием её существования на Земле. Особенно велико содержание в клетках кислорода (65–75%), углерода (15–18%), водорода (8–10%) и азота (1,5–3,0%); в сумме эти элементы составляют почти 98% всего элементного состава клетки.

Следующая группа включает восемь элементов, содержание которых в клетке составляет десятые и сотые доли процента:

сера (0,15–0,2 %),  
фосфор (0,2–1,0 %),  
хлор (0,05–0,1 %),  
калий (0,15–0,4 %),  
магний (0,02–0,03 %),  
натрий (0,02–0,03 %),  
кальций (0,04–2,0 %)  
железо (0,01–0,015 %).

В сумме эти элементы составляют 1,9 %.

*Микроэлементы* – цинк, медь, фтор, иод и др. – содержатся в клетках в ничтожных долях процента (0,0001–0,0003 %), но при недостатке их возникают серьезные нарушения обмена веществ (см. доп. материал к главе 10).

**Задание.** Приведите примеры сходства и различия органических и неорганических соединений. Приведите примеры взаимосвязей между неорганическими и органическими веществами и составьте схемы этих превращений.

■ Примерами единства неорганических и органических веществ могут служить соединения углерода. Более простые из них относятся к неорганическим ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  и др.), более сложные (соединения углерода с другими элементами-органигенами) относят к органическим соединениям. Простейший углеводород метан можно рассматривать и как неорганическое соединение (газообразный гидрид углерода), и как органическое (предельный углеводород). Из неорганических веществ получают органические, продуктами разложения которых являются неорганические вещества. Наряду с некоторым сходством неорганические и органические вещества отличаются друг от друга. Эти различия очевидны на более высоких уровнях химической организации (на молекулярном и макромолекулярном).

Ещё более различаются между собой объекты живой и неживой природы как разные системы биосферы. Эти различия носят существенный характер. Простые и более сложные неорганические и органические соединения как химические системы подчиняются следующим зависимостям: «состав – свойства», «строение (структура) – функции». При переходе объектов в биологические системы выявляется зависимость более высокого уровня: «организация – поведение».

*Живая клетка* – биологическая система, состоящая из химических веществ. Её основное свойство – обмен веществами и энергией с внешней средой. Через живые системы проходят потоки веществ и энергии: поэтому их называют *открытыми системами*.

Под **обменом веществ и энергии** в живой материи понимают последовательное потребление, превращение, использование, накопление и потерю веществ и энергии в живых организмах в процессе жизни.

**Задание.** Сформулируйте отличия в круговороте элементов и в обмене веществ в живой природе.

■ Обмен веществ лежит в основе роста, развития и самовоспроизведения организмов, адаптации к изменяющимся условиям окружающей среды. Этот процесс состоит из непрерывно протекающих реакций синтеза (ассимиляции) и расщепления (дисассимиляции) органических молекул. Обменным процессам, протекающим в неживой природе, свойственно многократное (бесконечное) повторение процессов превращения и перемещения веществ, характеризующееся более или менее чётко выраженной цикличностью.

Сопоставление качественного состава земной коры и биосфера показывает, что **элементный состав живого вещества** сильно отличается от состава земной коры.

### **Элементы-органогены и их биологические функции**

С химической точки зрения, при формировании живых организмов прежде всего использовались элементы, которые способны к образованию прочных, но в то же время и лабильных связей, легко подвергающихся разрыву или циклизации. Поэтому главный органогенный элемент – **углерод**. Атомы водорода и кислорода образуют воду – важнейшую среду для протекания различных биохимических процессов. Атомы неметаллов N, P и S, а также металлов Fe, Cu, Mo отличаются широкими валентными возможностями в образовании различных химических связей, благодаря проявлению ими различных степеней окисления и координационных чисел.

*По содержанию в клетке можно выделить три группы элементов.*

**1. Кислород, углерод, водород и азот** – на их долю приходится почти 98 % всего состава клетки.

**2. Калий, натрий, кальций, сера, фосфор, магний, железо, хлор** – их содержание в клетке составляет десятые и сотые доли процента. Элементы этих двух групп относят к **макроэлементам**.

**3.** Остальные элементы клетки, представленные сотыми и тысячными долями процента, входят в третью группу – это **микроэлементы**.

*Каких-либо элементов, присущих только живой природе, в клетке не обнаружено.* Все перечисленные химические элементы входят и в состав неживой природы. Это указывает на единство живой и неживой природы.

Недостаток какого-либо элемента может привести к заболеванию и даже гибели организма, т. к. каждый элемент играет определённую роль. Макроэлементы первой группы составляют основу биополимеров – белков, углеводов, нуклеиновых кислот, а также липидов, без которых жизнь невозможна. Сера входит в состав некоторых белков, фосфор – в состав нуклеиновых кислот, железо – в состав гемоглобина, а магний – в состав хлорофилла. Кальций играет важную роль в обмене веществ.

## Неорганические и органические соединения живой клетки

### Вода и минеральные соли

Вода играет в живой природе огромную роль. Без воды жизнь невозможна. Она составляет значительную массу большинства клеток. Много воды содержится в клетках мозга и эмбрионов человека – более 80%; в клетках жировой ткани – всего 40%. Человек, потерявший 20% воды, погибает. К старости содержание воды в клетках постепенно снижается.

Вода выполняет в организме жизненно важные функции, которые обусловлены особенностями строения её молекул: их полярностью, способностью образовывать водородные связи и др. В воде растворены минеральные соли, находящиеся в клетке, как правило, в виде катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) и анионов ( $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ), соотношение которых определяет важную для жизнедеятельности клеток кислотность среды.

**Задание.** Внесите в таблицу сведения о воде и важнейших минеральных солях в составе живой клетки.

Название вещества	Особенности строения вещества	Функции вещества в клетке

### Углеводы

**Задание.** Дайте классификацию углеводов, охарактеризуйте их строение и химические свойства. Чем различаются макромолекулы полисахаридов и моносахаридов? Благодаря каким особенностям строения и свойств молекулы полисахаридов выполняют структурную, энергетическую и запасающую функции?

**Углеводы** – органические вещества, в составе молекул которых соотношение между числом атомов углерода, водорода и кислорода составляет 1:2:1. Они играют огромную роль в обмене веществ всех живых организмов. Простые углеводы – *моносахариды*, сложные – *полисахариды* (повторите материал учебника для 10 класса, § 42–44).

**?** Почему молекулы крахмала накапливаются в клетках и образуют запас питательных веществ, а молекулы глюкозы быстро расходуются?

### Липиды

**Липиды** – сложные органические вещества, входящие в состав клетки.

К липидам относятся жиры, образованные остатками трёхатомного спирта (глицерина) и молекул жирных кислот. Главное свойство липидов – *гидрофобность*. Некоторые общие свойства жиров и углеводов обусловливают их взаимосвязь в выполнении функций в клетке. Эти функции определяются особенностями их строения и свойств. Одна из важнейших функций углеводов и липидов – *энергетическая*.

Заключённая в молекулах жиров энергия освобождается при разрыве химических связей в процессе расщепления молекул. Молекулы углеводов и жиров окисляются в клетках до углекислого газа и воды, а освобождающаяся при этом энергия используется на процессы жизнедеятельности. Так, при окислении 1 г углеводов освобождается в среднем 17,6 кДж энергии, а при окислении 1 г жиров – почти в два раза больше.

*Липиды* наряду с углеводами выполняют также структурную функцию. Они входят в состав различных частей и органоидов клетки. Так, из целлюлозы строятся клеточные мембранны растений. В древесине содержится от 40 до 60 % целлюлозы. Липиды – обязательный компонент клеточной мембранны. Жиры также содержатся в клетках растений, составляя энергетический запас.

**Задание.** Внесите в таблицу сведения об углеводах и липидах.

Название вещества	Особенности строения молекул вещества	Функции вещества в клетке

## Белки



Что представляет собой денатурация белков и каково её значение?

В чём причины многообразия белков и выполняемых ими различных функций в организме?

**Белки** входят в состав всех клеток. Их роль в живой клетке неоценима. Содержание белков в организме животных составляет более половины сухой массы. Различные клетки содержат тысячи разных белков.

Молекулы белков очень крупные (макромолекулы). Они состоят из остатков более мелких молекул *аминокислот*. Одни белки отличаются от других последовательностью, числом и разнообразием входящих в них аминокислот. В природе обнаружено свыше 170 различных аминокислот, но только около 20 аминокислот входят в состав белков. Из-за того, что аминокислоты в разных молекулах белка соединены в различной последовательности, существует огромное многообразие белков. Число аминокислот, их разнообразие, последовательность соединения в молекулах белков определяют видовую специфичность белков отдельной особи. В состав клеток организмов разных видов входят различные белки. Это создаёт проблемы несовместимости белков при трансплантации органов человека.

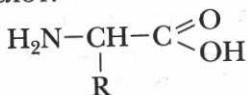
Белки, которые состоят только из аминокислот, называют *простыми*. Сложные белки могут содержать не только аминокислоты, но и липиды, углеводы, ионы железа, серы, магния и др. Например, в состав белка гемоглобина входят ионы железа, в клеточных мембранах – гликопротеин (белок, ковалентно связанный с углеводами). Расшифровка структуры отдельных белков позволяет создавать их искусственно и использовать в медицине, сельском хозяйстве, пищевой промышленности.

**Задание.** Повторите материал учебника для 10 класса, § 45, 46. Дайте определение аминокислот, укажите их общие свойства и их зависимость от строения.

**Аминокислоты** – основная структурная единица белков. Все аминокислоты – бесцветные кристаллические вещества. Они растворимы в воде, многие имеют сладкий вкус. Важное свойство аминокислот – их *амфотерность*.

**?** Что означает термин *амфотерность*? Докажите амфотерность аминокислот на примере аланина ( $\alpha$ -аминопропионовой кислоты). Какая функциональная группа обуславливает основные, а какая – кислотные свойства?

Аминокислоты имеют и различия, главное из которых состоит в строении боковых цепей – радикалов (обозначаются R). Общая формула всех  $\alpha$ -аминокислот:



Остатки аминокислот соединяются между собой в молекулу белка посредством прочной *пептидной связи*.

**?** Составьте уравнение реакции образования дипептида аланилсерина из соответствующих аминокислот. Обозначьте пептидную связь (см. учебник химии для 10 класса, § 45, 46).

Последовательное расположение в полипептидной цепи аминокислотных остатков, соединенных пептидными связями, определяет *первичную структуру* молекулы белка. Полипептидные цепи многих белков имеют вид спирали, называемый *вторичной структурой* белковой молекулы. Она удерживается при помощи водородных связей, которые возникают между NH-группами и CO-группами, расположенными на соседних витках спирали. Множество слабых водородных связей как бы «прошибают» спираль молекул белка, способствуя образованию прочной структуры. Спираль благодаря наличию многочисленных и разнообразных связей между радикалами аминокислот (ковалентных, водородных и ионных) принимает более сложную конфигурацию, образуя клубки – *третичную структуру* белка. Некоторые белки, например гемоглобин, состоят из нескольких цепей, которые имеют различную первичную структуру. Взаимное расположение в пространстве нескольких одинаковых или разных полипептидных цепей, составляющих одну белковую молекулу, образует *четвертичную структуру*.

Молекулы белков способны в разных условиях менять свою конфигурацию (см. также учебник для 10 класса, § 47–50).

Белки в живой клетке выполняют важные биологические функции. Биологическая активность белков, их свойства и функции зависят от структуры белковой молекулы, её пространственного строения, свойств. Белки выполняют

*следующие биохимические функции в организме: катализическую, структурную, двигательную, защитную, запасающую и др.*

■ Белки, как и углеводы, выполняют в клетке **структурную функцию**. Молекулы белков входят в состав всех клеточных мембран. Молекулы белка коллагена составляют основу хрящей и сухожилий. Белки входят в состав волос, шерсти, ногтей, рогов, копыт, чешуи, перьев, паутины. **Двигательную функцию** выполняют актин и миозин, способные вызывать сокращение мышечных волокон, а также белки, входящие в состав ресничек, жгутиков одноклеточных и специализированных клеток, например сперматозоидов многоклеточных организмов. **Защитную функцию** способны выполнять антитела, образующиеся у позвоночных. Антитела — это белки, которые обезвреживают проникающие в организм чужеродные вещества. Отдельные белки выполняют также **транспортную функцию**. Например, белок крови гемоглобин, который входит в состав эритроцитов, образует в лёгких непрочные соединения с кислородом и доставляет его ко всем клеткам организма. Некоторые белки выполняют **резервную функцию** — накапливаются в семенах растений. При недостатке полисахаридов и липидов белки могут выполнять **энергетическую функцию**. При окислении молекул белков в клетке освобождается энергия примерно в таком же количестве, как и при окислении углеводов.

**Ферменты** — это белки, играющие роль биологических катализаторов. Важнейшая функция белков — **катализическая**. Ферменты увеличивают на несколько порядков скорость химических реакций в клетке. Ни один биохимический процесс в организме не происходит без участия ферментов, при этом **регуляторную функцию** выполняют гормоны. В настоящее время обнаружено свыше 2000 ферментов.

**Задание.** Внесите в таблицу на с. 176 сведения о белках и аминокислотах.

Итак, вы узнали, что важнейшие органические соединения живой клетки выполняют в ней разные биохимические функции, а при определённых условиях и функции, присущие другим веществам. Например, у глюкозы основная функция — энергетическая. Являясь «оперативным» источником энергии в организме, это вещество способно полимеризоваться и выполнять также строительную, пластическую и резервную функции.

Все перечисленные выше для каждой группы соединений глобальные функции осуществляются в единстве и во взаимосвязи всех веществ.

**Основные понятия.** Неорганические вещества • Органические вещества • Обмен веществ и энергии • Элементы-органогены • Углеводы • Липиды • Белки • Ферменты

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Чем обусловлено единство неживой и живой природы? Иллюстрируйте ответ примерами.
- ▲ 2. Дайте краткую характеристику состава земной коры и биосфера.

- ▲ 3. В чём сущность и значение круговоротов элементов в природе?
- 4. Составьте схемы круговоротов кислорода и воды в природе, дайте им объяснения.
- 5. Сравните строение белков и полисахаридов. Укажите общее и различное в их строении и функциях.
- 6. Известно 20 аминокислот, из которых образуется множество белков. Как объяснить огромное разнообразие белков?
- 7. Раскройте различия и взаимосвязи неживой и живой природы. Приведите примеры.
- \* 8. Выразите в форме эссе размышления по поводу сходства, различий и взаимосвязи живой и неживой природы.

## Практическая работа № 10

### Решение экспериментальных задач на распознавание органических и неорганических веществ

**Цель работы:** научиться распознавать органические и неорганические вещества с помощью качественных реакций.

#### Задание 1

Вам выданы в трёх склянках без этикеток: растворы глицерина, глюкозы и фенола. Проделайте качественные реакции, с помощью которых можно распознать каждое вещество.

#### Ход работы

1. Напишите формулы выданных веществ, вспомните, к каким классам органических веществ они относятся и какие качественные реакции можно проделать для их распознавания.

2. Составьте план проведения эксперимента.

3. Подберите реагенты и оборудование для выполнения опытов, соответствующих вашему плану.

4. Оформите в тетради таблицу результатов исследования веществ. В таблице укажите номера склянок с исследуемыми веществами, формулы и названия реагентов, используемых для распознавания веществ, наблюдения и выводы.

5. Выполните экспериментальную часть работы. Результаты опытов занесите в таблицу.

6. Напишите уравнения проделанных реакций (для реакций обмена – ионные уравнения), укажите их признаки.

7. Запишите результат исследования: в какой из склянок находится раствор каждого из выданных вам веществ.

#### Задание 2

В четырёх склянках находятся растворы: сульфата натрия, хлорида натрия, карбоната натрия и дистиллированная вода. Проделайте качественные реакции, с помощью которых можно распознать эти вещества.

## Ход работы

- Напишите формулы выданных веществ и проанализируйте их качественный состав.
  - Составьте план экспериментального анализа анионов в предложенных растворах солей.
- Далее воспользуйтесь пунктами 3–7 из задания 1.

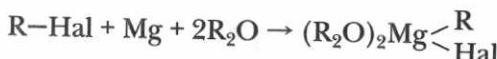
## Элементорганические соединения и их роль в жизни человека

(Дополнительный материал к главе 11)

В современной химии в достаточной степени изучены сложные элементорганические соединения, состоящие из неорганических и органических остатков.

Элементорганическими называют соединения, содержащие химическую связь элемент — углерод ( $\text{Э}-\text{C}$ ). Как правило, к ним не относят соединения, содержащие связь С с N, O, S и галогенами. Соединения, содержащие связь металл — углерод ( $\text{Me}-\text{C}$ ), называют металлорганическими. Они различаются по типу связи: соединения с  $\sigma$ -связью между атомом углерода и металлом (их образуют преимущественно непереходные металлы) и соединения с  $\pi$ -связью между металлом и молекулами органических веществ с ненасыщенными связями (их образуют переходные металлы). Металлорганические соединения могут содержать только связь  $\text{Me}-\text{C}$ , а могут содержать связь металла с углеродом через гетероатом (O, S, N, P и др.).

Наиболее известными металлорганическими соединениями являются **магнийорганические соединения**. Образование магнийорганических соединений открыло, изучил и широко применил в синтезах французский химик В. Гриньяр, получивший за эти работы Нобелевскую премию в 1912 г. Поэтому соединения  $\text{R}-\text{Mg}-\text{Hal}$  называют реактивами Гриньяра, а синтезы на их основе — гриньяровскими синтезами. Магнийорганические соединения образуются растворением Mg в эфирном растворе алкилгалогенидов:



Магнийорганические соединения чрезвычайно активны и вступают в сотни разнообразных химических реакций, широко используются в органическом синтезе.

**Кремнийорганические соединения** содержат в молекуле один или несколько атомов кремния, соединённых с атомом углерода непосредственно или через атомы других элементов, например кислорода, азота. Применяются они главным образом в синтезе кремнийорганических полимеров, лекарственных средств. Кремнийорганические полимеры (силиконы) содержат атомы кремния в элементарном звене макромолекулы. На их основе получают кремнийорганические клеи для склеивания ме-

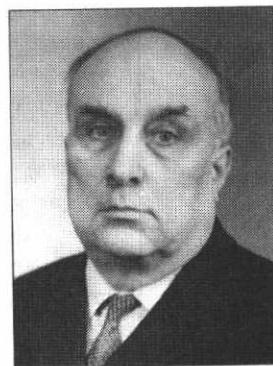


Виктор Гриньяр  
(1871–1935)

таллов, резины, приклеивания к металлам теплоизоляционных и теплозащитных покрытий в авиационной, ракетной и других областях промышленности. Также силиконы используют для получения кремнийорганических лаков, которые применяются для электроизоляции электротехнического оборудования, для защиты двигателей внутреннего сгорания, отопительных приборов, трубопроводов и др.

Кремнийорганические соединения рассматривают обычно как производные силана  $\text{SiH}_4$ . Галогенсиланы, в особенности хлорсиланы, — исходные вещества почти для всей кремнийорганической химии.

Следует отметить, что химия элементоорганических соединений была использована А.М. Бутлеровым для обоснования выдвигаемой им теории химического строения органических молекул. Эта теория интенсивно развивалась в XX в. Казанской школой химиков под его руководством. В середине XX в. особенно бурное развитие она получила в институте элементоорганических соединений, долгие годы возглавляемом А.Н. Несмeyновым.



Александр  
Николаевич  
Несмейнов  
(1899–1980)

## Выводы

1. Неорганические и органические вещества образуют единый мир веществ. Деление веществ на органические и неорганические достаточно условно, но в то же время они имеют существенные различия. Органическими соединениями являются соединения углерода и элементов-органогенов (кроме  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  и карбонатов). Несмотря на то что органические вещества образованы небольшим количеством элементов, их число (20 млн) по сравнению с неорганическими соединениями (500 тыс.) значительно больше.
2. Неорганические соединения на основании состава и важнейших химических свойств можно подразделить на классы: оксиды (солеобразующие — основные, кислотные, амфотерные — и несолеобразующие); пероксиды и супероксиды; гидроксиды (основные, кислотные, амфотерные); соли (средние, кислые, основные, двойные, смешанные, комплексные, кристаллогидраты); бинарные соединения.
3. В связи с большим разнообразием органических соединений существует несколько их классификаций. В зависимости от строения и состава углеродного скелета органические соединения подразделяют на ациклические и циклические, карбоциклические и гетероциклические. Среди классов органических веществ особое значение имеют углеводороды, т. к. все остальные органические вещества можно рассматривать как их производные. В основ-

ве классификации углеводородов – тип химических связей внутри молекул (алканы, алкены, алкины, алкадиены, циклоалканы, арены). Производные углеводородов подразделяются по их функциональным группам: галогенопроизводные углеводородов, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, амины, нитросоединения и т. д.

**4.** Для классификации химических реакций используются различные критерии: тепловой эффект, число и состав реагентов и продуктов реакции, число фаз в системе и др. Реакции также можно подразделить на простые (осуществляются в одну стадию) и сложные (осуществляются в несколько стадий).

**5.** В органической химии принято подразделять реакции по их механизму (гомолитические и гетеролитические), по направлению и конечному продукту химического превращения (замещение, присоединение, отщепление, перегруппировки, поликонденсации и др.).

## Глава 12

# ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

### § 58. Химия жизни. Биологически активные вещества. Химические процессы в живых организмах



- Какие элементы называются биогенными?
- Какие элементы входят в состав белков, жиров, углеводов?
- Какие элементы являются «металлами жизни»?
- Какие особенности характерны для гетерогенных процессов?
- Какие соединения являются комплексными?
- Какие вы знаете токсианты окружающей среды?

В клетках живых организмов содержится несколько тысяч веществ, которые участвуют в разнообразных химических реакциях. В состав клетки входит большинство элементов периодической системы Д.И. Менделеева, причём клетки бактерий, грибов, растений и животных имеют сходный химический состав.

Благодаря естественному отбору основу живых организмов составляют только шесть элементов: С, Н, О, N, P, S, которые получили название *органогенных*. Из этих элементов больше всего кислорода (62,4 %), меньше – фосфора (0,95 %) и серы (0,16 %). Углерода в организме 21,0 %, водорода – 9,7 %, азота – 3,1 %. Органогенные элементы образуют разнообразные связи, тем самым обеспечивая многообразие биологических молекул. Преимущественно органогены образуют водорастворимые соединения, т. к. организм человека более чем на 69 % состоит из воды.

Кроме органогенов важную роль в жизнедеятельности играют элементы – *металлы жизни*: K, Na, Ca, Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo. Их в организме содержится 2,4 %. В теле человека массой 70 кг содержится (в граммах): Ca – 1700, K – 250, Na – 70, Mg – 42, Fe – 5, Zn – 3, меди – 0,2, Mn, Co, Mo ≈ 0,1, вместе взятых. Металлы жизни в организме находятся в двух формах: в виде свободных катионов; в виде ионов-комплексообразователей с биолигандами (ферментами, гормонами).

Все перечисленные химические элементы также входят в состав неживой природы. Существует принципиальное единство химического состава живых организмов и неживой природы. Оно выявляется на атомном уровне организации материи. На более высоком уровне организации – молекулярном – между живым и неживым обнаруживаются существенные различия.

Раздел геохимии, изучающий химические процессы в земной коре с участием живых организмов, называют *биогеохимией*. Возникновение и становление биогеохимии как науки связано с именем академика В.И. Вернадского, благодаря работам которого определена исключительно важная роль живого

вещества в миграции химических элементов и термодинамике планеты в целом. В.И. Вернадский писал: «Живые организмы являются функцией биосфера и теснейшим образом материально и энергетически с нею связаны, являются огромной геологической силой, её определяющей».

Ученик В.И. Вернадского Л.П. Виноградов установил, что концентрация элементов в живом веществе прямо пропорциональна его содержанию в среде обитания с учётом растворимости их соединений. Он считал, что химический состав организма определяется составом окружающей среды. В организме можно обнаружить почти все элементы, которые есть в земной коре и морской воде. Пути поступления элементов в организм разнообразны. Согласно биогеохимической теории Вернадского существует «биогенная миграция атомов» по цепочке воздух → почва → вода → пища → человек, в результате которой практически все элементы, окружающие человека во внешней среде, в большей или меньшей степени проникают внутрь организма.

■ **?** Всегда ли концентрация элементов в окружающей среде соответствует такой в живых организмах?

Содержание некоторых элементов в организме по сравнению с окружающей средой повышенное. Это явление называют *биологическим концентрированием элемента*. Например, углерода в земной коре всего 0,35 %, а по содержанию в живых организмах занимает второе место (21 %). Однако эта закономерность наблюдается не всегда.

Элементы, необходимые организму для построения и жизнедеятельности клеток и органов, называют *биогенными элементами*. Только для 30 элементов биогенность точно установлена.

■ Существует несколько классификаций биогенных элементов.

1. По функциональной роли:

- органогены (C, H, O, N, P, S);
- элементы электролитного фона (Na, K, Ca, Mg, Cl);
- элементы — регуляторы биохимических процессов — биологически активные атомы центров ферментов, гормонов (Fe, Cu, Mn и др.).

2. По концентрации элементов в организме:

- макроэлементы ( $10^{-2}$  % от массы организма);
- микроэлементы ( $10^{-3}$ – $10^{-5}$  %);
- ультрамикроэлементы ( $10^{-6}$  % и меньше).

Большинство микроэлементов содержится в основном в тканях печени. Это депо микроэлементов. В некоторых тканях наблюдается повышенное содержание микроэлементов (иода — в щитовидной железе, фтора — в эмали зубов, цинка — в поджелудочной железе, молибдена — в почках и т. д.).

Все живые организмы имеют тесный контакт с окружающей средой. Жизнь — постоянный обмен веществ организма с окружающей средой. Поступ-

ление в организм химических элементов обеспечивают питание и потребление воды.

Дефицит или избыток биогенных элементов наносит организму вред. Для нормального осуществления биохимических и физиологических процессов в организме должен поддерживаться *микроэлементный гомеостаз*, т. е. постоянный оптимальный уровень микроэлементов.

■ **Токсичные элементы** — некоторые химические микро- и ультрамикроэлементы могут оказывать отрицательное влияние на живые организмы при условии достижения некоторой концентрации, их называют элементами-токсикантами. Это элементы: Be, Ba, As, Pb, Cd, Hg, Tl. Токсичность элемента определяется его природой, дозой и молекулярной формой, в составе которой находится элемент.

Интересно, что токсичные элементы при очень малых концентрациях не оказывают вредного воздействия на растения и животных. Например, мышьяк при микроконцентрациях оказывает биостимулирующее действие. Следовательно, нет токсичных элементов, а есть токсичные дозы. Таким образом, малые дозы элемента могут быть лекарством, большие дозы — ядом. «Всё есть яд, и ничто не лишено ядовитости, одна лишь доза делает яд незаметным», — говорил врач Парацельс. Уместно вспомнить и слова таджикского поэта Рудаки: «Что нынче снадобьем сливёт, то завтра станет ядом».

### Биологически активные вещества

? Вспомните из курсов биологии и органической химии, что вы знаете о биологически активных веществах.

**Биологически активные вещества** — это жизненно важные и необходимые соединения, каждое из которых выполняет незаменимую роль в жизнедеятельности организма. К ним относятся: ферменты, витамины и гормоны.

Ферменты принимают участие в переваривании и усвоении пищевых продуктов. Синтез и распад белков, нуклеиновых кислот, липидов, гормонов и других веществ в тканях организма представляют собой также совокупность ферментативных реакций, как и любое функциональное проявление живого организма — дыхание, мышечное сокращение, нервно-психическая деятельность, размножение. Без ферментов нет жизни. Их значение для человеческого организма не ограничивается рамками нормальной физиологии. В основе многих заболеваний человека лежат нарушения ферментативных процессов.

Витамины могут быть отнесены к группе биологически активных соединений, оказывающих своё действие на обмен веществ в ничтожных концентрациях. Это органические соединения различной химической структуры, которые необходимы для нормального функционирования практически всех процессов в организме. Они повышают иммунитет и устойчивость организма к различным экстремальным факторам, способствуют обезвреживанию и выведению токсических веществ и т. д.

*Гормоны* – это продукты, которые вырабатываются специальными железами внутренней секреции или отдельными клетками, выделяются в кровь и разносятся по всему организму, в норме вызывая определённый биологический эффект. Сами гормоны непосредственно не влияют на какие-либо химические реакции в клетке. Только связавшись с определённым, свойственным только ему рецептором, гормон вызывает определённую реакцию.

## **Химические процессы в живых организмах**

**?** Какие виды классификаций химических реакций вы знаете?

Химические реакции, протекающие в живых организмах, можно отнести к *протолитическим, гетерогенным, реакциям комплексообразования и окислительно-восстановительным*.

**Протолитические реакции** – это реакции переноса протона от кислоты к основанию. Например:



К протолитическим реакциям относятся такие кислотно-основные взаимодействия, как реакции *гидролиза, ионизации растворителя*. Эти реакции играют большую роль в живых организмах. Для того чтобы мы могли использовать энергию пищевых продуктов, необходимо гидролитическое расщепление белков, жиров и углеводов в желудочно-кишечном тракте.

Гетерогенные реакции протекают при участии веществ, находящихся в разных фазах.

В организме человека наиболее важные гетерогенные процессы с участием неорганических соединений протекают прежде всего при образовании костной ткани, а также камней при почечно- и желчекаменной болезнях.

**Реакции комплексообразования** широко представлены в организме человека. Молекулы аминокислот, белков, нуклеиновых кислот, витаминов, гормонов являются активными лигандами и взаимодействуют с катионами биометаллов. При этом образуются многообразные комплексные соединения, выполняющие различные биологические функции. Природными комплексными соединениями являются *хлорофилл*, который играет огромную роль при фотосинтезе у растений, и *гемоглобин* – главный переносчик кислорода тканей организма.

В основе обмена веществ (метаболизма) у живых организмов лежат **окислительно-восстановительные реакции**, которые характеризуются перераспределением электронов между реагентами. В случае *аэробного* метаболизма основным окислителем является молекулярный кислород, поступающий в процессе дыхания, а восстановителем – органические соединения, поступающие с продуктами питания. При *анаэробном* метаболизме и окислителями, и восстановителями являются органические соединения.

В качестве строительного материала клеток и источника энергии организму нужны белки, жиры, углеводы, минеральные соли, поступающие из пищи.



Какие химические процессы обеспечивают превращение пищевых компонентов в соединения, характерные для клеток данного вида?

В желудочно-кишечном тракте при участии специфических ферментов белки гидролизуются до *аминокислот*, жиры — до *жирных кислот и глицерина*, полисахариды — до *моносахаров*. При этом пищевые продукты теряют свою видовую специфичность. Затем эти вещества всасываются в кишечнике и поступают в клетки. В клетках осуществляются различные химические реакции: протолитические, гетерогенные, комплексообразующие, окислительно-восстановительные. Благодаря этим реакциям в клетках осуществляется синтез необходимых белков, липидов, углеводов, нуклеиновых кислот и других веществ и выделяется энергия.

■ **Проблема.** В живой клетке протекают тысячи различных химических реакций, каждая из которых катализируется специфическими катализаторами — ферментами. Каким же образом достигается гармония, синхронность огромного количества процессов?

Очевидно, что в клетке гармонично осуществляются реакции, которые поставляют энергию со скоростями, соответствующими её энергетическим потребностям, и реакции, вырабатывавшие мономеры (аминокислоты, моносахариды, мононуклеотиды), со скоростями, соответствующими потребностям клетки в этих веществах для биосинтеза своих полимеров (белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот). Механизмы регуляции этих процессов — предмет биохимических исследований.

Процесс метаболизма регулируется в организме эндокринной системой. При любом изменении химического состава крови, который отражает изменения в органах и тканях, железами внутренней секреции синтезируются и выделяются гормоны, передаваемые током крови к соответствующим органам.

Обширные биохимические исследования обеспечили многие достижения современной медицины. Например, выяснение молекулярных основ причины и развития болезней, вызванных недостатком витаминов и гормональными нарушениями, позволило предотвратить гибель миллионов людей от неполноценного питания, сделало возможным лечение больных с эндокринными нарушениями, наметило направления синтеза лекарств, облегчающих течение многих заболеваний.

Развитие фундаментальных биохимических разработок в области медицины позволяет надеяться на успешное выяснение таких проблем, как причины возникновения атеросклероза, природа онкологических заболеваний, происхождение неврологических и психических расстройств.

**Основные понятия.** Биогенные элементы • Биологически активные вещества • Химические реакции в живых организмах

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Из атомов каких химических элементов состоят ткани организма?
- ▲ 2. Приведите примеры биологической роли *s*-, *p*-, *d*-элементов?

- ▲ 3. Как классифицируют биогенные элементы?
- ▲ 4. Какие вещества относят к группе биологически активных?
- 5. Для чего применяется в медицине питьевая сода, иод, перманганат калия, глауберова соль?
- 6. Составьте таблицу для пяти биогенных элементов, разных по функции, в которой укажите свойства и биогенную роль элемента и его основных соединений.
- 7. Напишите уравнения гидролиза нуклеозидов тимидина и аденоцина.
- 8. Жир массой 44,5 г, представляющий собой триглицерид одной предельной органической кислоты, нагрели с 70 мл 20%-го раствора гидроксида натрия ( $\rho_{пл} = 1,22 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Для нейтрализации избытка щёлочи потребовалось 22,5 мл 36,5%-й соляной кислоты ( $\rho_{пл} = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Установите структурную формулу жира.

## § 59. Химия и здоровье

? Какие вам известны химические вещества, которые широко используются в медицине?

Что такое антибиотики, антисептики, наркотики?

Знаменитый врач Средневековья Парацельс объединил химию с медициной и фармацией и дал новое направление развитию науки. Не превращение металлов в золото, а приготовление лекарств должно было стать целью химии.

■ Взгляды Парацельса на медицину – следствие его общего мировоззрения. Он исходил из представления о мире как о едином целом, состоящем из одних и тех же основных начал и управляемом во всех своих частях одними и теми же законами. Человеческий организм – химическая лаборатория; болезнь – нарушение правильной деятельности этой лаборатории, происходящее вследствие недостатка или избытка каких-либо веществ; задача врача – восстановить правильное соотношение, введя в организм необходимые химические препараты. **Ятрохимия** – это медицинское направление алхимии, лекарственная химия XVI–XVII веков.

В настоящее время большинство лекарственных препаратов получают в химических лабораториях. Доля лекарств в мировом химическом производстве составляет около 12 %. Создание новых медицинских препаратов является, как правило, результатом совместного труда химиков, биологов, медиков, фармацевтов.

*Приведём сведения о некоторых медицинских препаратах, обладающих разным лечебным действием на организм.*

**Анальгетики** – это препараты, которые ослабляют или устраниют чувство боли. Многие из этих препаратов обладают также противоревматическим, жаропонижающим и другими воздействиями на организм.

■ Огромное значение в медицинской практике имеют **противолихорадочные** средства. Одним из первых таких средств был хинин.

С целебным действием коры хинного дерева европейская медицина познакомилась ещё в XVII веке. (С доисторических времен кора хинного дерева была средством народной медицины жителей Центральной и Южной Америки, но тайна долго охранялась от европейцев). В России хинная кора стала применяться при Петре I против малярии — заболевания, которое уносило сотни жизней. В 1816 году из хинной коры был выделен чистый алкалоид (*alkali* — щёлочь, *aedos* — подобный, *алкалоиды* — азотистые основания, извлекаемые из растений) хинин. Его стали продавать в виде солянокислых или сернокислых солей. После этого открытия достаточно было принять 1,5 г хинина вместо 150 г хинной коры или нескольких стаканов настоя из неё. Первый шаг в изучении структуры хинина сделал русский химик академик А.А. Воскресенский (1809–1880). Однако структура хинина оказалась слишком сложной, и её удалось расшифровать значительно позже. Синтез хинина был осуществлен только в 1944 году (интересно, что в 1856 году при попытке синтезировать хинин американский химик Перкин, тогда ещё студент, получил первый синтетический краситель — мовеин), но промышленное получение оказалось дороже, чем выделение его из хинного дерева. Сейчас известно большое число заменителей хинина, например акрихин, плазмоцид и др.

Другое очень важное лекарственное средство — аспирин (ацетилсалациловая кислота), полученный в 1893 году, стал использоваться как жаропонижающее, а также для лечения ревматизма, тромбофлебита и сердечных заболеваний. Сама салициловая кислота, которая также обладает жаропонижающими свойствами, известна с древнейших времен. Название этой кислоты происходит от латинского названия ивы (*salix*), откуда её гликозид салицин был выделен в 1827 году. Античные врачи готовили из коры ивы настои, которые использовали как болеутоляющее и жаропонижающее средство.

В 1846 году был получен **нитроглицерин**, который помимо широкого применения в технике был признан лекарственным средством. Его 1%-й спиртовой раствор останавливает приступ стенокардии.

■ Интересные строки написал Альфред Нобель, который сумел превратить нитроглицерин в динамит, чем значительно расширил его применение: «Болезнь сердца задержит меня на несколько дней до тех пор, пока доктора не придут к единому мнению относительно моего лечения. Разве не ирония судьбы, что мне прописали принимать нитроглицерин! Они называют его тринитрином, чтобы не отпугнуть фармацевтов и пациентов». Механизм физиологического действия глицерина был выяснен совсем недавно. В сосудах здорового организма происходит ферментативное превращение аминокислоты аргинин в монооксид азота, который и является эндоген-

ным веществом, расширяющим сосуды. Когда производство монооксида азота по каким-либо причинам прекращается, возникают различные заболевания сердечно-сосудистой системы. Нитроглицерин, попадая в организм, также выделяет монооксид азота, и нормальные физиологические процессы возобновляются.

Огромное значение для развития медицины имело применение **антисептиков** (*anti* – «противоположность», «враждебность», *septicos* – «гнилостный»; антисептики – химические вещества, вызывающие гибель микробов).

■ Средневековые врачи, проводя операции, зачастую не пользовались даже полотенцем. Очень часто после удачно проведённой операции люди умирали не от болезни, а от заражения крови. Одним из первых врачей, кто применил антисептик, был шотландский врач Джозеф Листер. В 1868 году он предложил новый метод лечения ран: взвешенные в воздухе споры микроорганизмов Листер уничтожал с применением раствора фенола  $C_6H_5OH$  (в то время он назывался карболовой кислотой), распыляя его пульверизатором. Этим же раствором он обрабатывал тампоны и хирургические инструменты. Позднее стали использовать более эффективные препараты, такие как 4-хлор-3,5-диметилфенол или 4-*n*-гексилрезорцин.

Другие органические вещества, убивающие бактерии внутри организма, называли **антибиотиками** (*anti* – «противоположность», «враждебность», *bio* – «жизнь»). Первый представитель этого важного класса веществ – пенициллин – был открыт в 1928 году шотландским бактериологом Александром Флемингом.

■ Флеминг оставил на несколько дней открытой культуру стафилококковых бактерий, а затем обнаружил, что она покрылась плесенью. Внимательно разглядывая плесень, Флеминг увидел, что вокруг каждого пятнышка плесени располагаются «чистые» зоны, где культура бактерий погибла. Флеминг предположил, что плесень выделила особое антибактериальное вещество. На время об исследовании Флеминга забыли, но интерес к ним вернулся во время Второй мировой войны. Группе учёных под руководством английского биохимика-патолога Говарда Уолтера Флори (1898–1968) и английского биохимика Эрнста Бориса Чайна (1906–1979) удалось выделить пенициллин в чистом виде и определить его строение. К 1945 году была разработана технология получения пенициллина из плесени, с выходом полтонны продукта в месяц. Однако этим химики не ограничились. Заменяя различные группировки в пенициллине, они получили его синтетические аналоги, значительно превосходящие пенициллин по антибактериальному действию. Позднее были выделены другие природные антибиотики, в частности стрептомицин.

История **анестезии** (от греч. *anaesthesia* – «нечувствительность») началась ещё с Парацельса. В XVI веке стало известно о том, что при нагревании равных частей спирта и купоросного масла было получено легколетучее вещество со специфическим запахом, которое Парацельс окрестил «серой» (диэтиловый эфир,  $t_{\text{кип}} = +34,6^{\circ}\text{C}$ ), свое нынешнее название вещество получило от ла-

тинского словосочетания *spiritus aetherane*, что значит «эфирный дух». Парацельс наблюдал, как от этого вещества засыпают куры, а затем пробуждаются без какого-либо вреда. Парацельс впервые применил эфир для уменьшения боли и страдания. Однако широкие возможности эфира как анальгетика были продемонстрированы триста лет спустя, когда в 1842 году в Америке провели первую операцию под местным наркозом. Год спустя появился термин «анестезия» — состояние, возникающее в результате прекращения чувствительности нервных волокон на пути от периферии к центру, к коре головного мозга. Первым в России применил эфир для анестезии знаменитый русский хирург Н.И. Пирогов, который использовал эфир при лечении раненых. Кроме веществ, используемых для наркоза, существует ряд веществ, вызывающих опьянение, одурманивание, например алкоголь, опий, морфий, кокаин и др. Злоупотребление алкоголем и наркотиками приводит к тяжёлым последствиям: алкогольной и наркозависимости, разрушению личности, преждевременному старению и гибели.

В медицинской практике используются тысячи различных химических веществ, например хлорид натрия, нитрат серебра, хлорид кальция, гипс, пероксид водорода и др. Возможности химиотерапии поистине неограничены. Изучая природные вещества и синтезируя их аналоги, химики спасают тысячи жизней.

Положительное воздействие лекарственных препаратов на организм человека во многом зависит от правильных дозировок или концентрации используемых растворов. В *фармакологии* (науке, изучающей действие лекарственных веществ на организм человека и животных) используют методы расчёта, применяемые в химии. Приведём примеры некоторых задач, имеющих важное практическое значение.

**Задача 1.** В медицинской практике часто пользуются физиологическим раствором — 0,9 %-м раствором NaCl ( $\rho = 1 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Вычислите: а) молярную концентрацию NaCl в этом растворе; б) массу соли, введённую в организм при вливании 400 мл этого раствора.

*Дано:*  $\omega(\text{NaCl}) = 0,09\%$ ;  $\rho_{\text{p-pa}} = 1 \text{ г}/\text{см}^3$ ;  $V_{\text{p-pa}} = 400 \text{ мл}$

*Найти:*  $c(\text{NaCl})$ ,  $m(\text{NaCl})$

*Решение:*

1. Находим  $m(\text{NaCl})$  по формуле

$$m(\text{NaCl}) = \frac{\omega(\text{NaCl}) \cdot m_{\text{p-pa}}}{100}$$

Поскольку  $m_{\text{p-pa}} = \rho_{\text{p-pa}} \cdot V_{\text{p-pa}}$ , то

$$m(\text{NaCl}) = \frac{\omega(\text{NaCl}) \cdot \rho_{\text{p-pa}} \cdot V_{\text{p-pa}}}{100}$$

$$m(\text{NaCl}) = \frac{0,9 \cdot 1 \text{ г}/\text{мл} \cdot 400 \text{ мл}}{100} = 3,6 \text{ г}$$

**2.** Находим  $c(\text{NaCl})$  по формуле

$$c(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{V_{\text{п-па}}}$$

Поскольку  $n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})}$ , то

$$c(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \cdot V_{\text{п-па}}}$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{3,6 \text{ г}}{58,5 \text{ г/моль} \cdot 400 \text{ мл}} = 154 \cdot 10^{-6}, \text{ или } 0,154 \text{ моль/л}$$

*Ответ:*  $c(\text{NaCl}) = 0,154 \text{ моль} \cdot \text{л}; m(\text{NaCl}) = 3,6 \text{ г}$

**Задача 2.** В медицине применяют водные растворы перманганата калия разной концентрации. Рассчитайте массу  $\text{KMnO}_4$  и объём воды, необходимые для приготовления 100 г 3%-го раствора перманганата калия.

**Задача 3.** Концентрированные растворы  $\text{KMnO}_4$  вызывают ожоги слизистой оболочки полости рта, пищевода, желудка. В качестве «противоядия» при таких ожогах используют раствор, в 1 л которого содержится 50 мл 3%-го раствора пероксида водорода и 100 мл столового уксуса (3%-й водный раствор уксусной кислоты). Рассчитайте объём газа (н. у.), который выделяется при обработке 1,58 г  $\text{KMnO}_4$  избытком такого раствора.

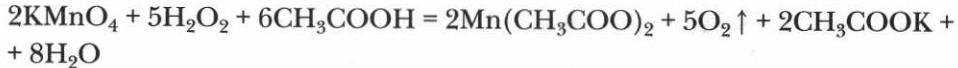
*Дано:*  $V_{\text{п-па}} = 1 \text{ л}; V(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ мл}; \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = 3\%;$

$V(\text{укс.}) = 100 \text{ мл}; \omega(\text{укс.}) = 3\%; m(\text{KMnO}_4) = 1,58 \text{ г}$

*Найти:*  $V(\text{O}_2)$

*Решение:*

**1.** Химизм процесса выражается уравнением:



Ионы  $\text{Mn}^{2+}$  менее опасны по сравнению с ионами  $\text{MnO}_4^-$ .

**2.** Так как смесь растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  и уксуса находится в избытке, все расчёты ведём для  $\text{KMnO}_4$ .

По уравнению:  $n(\text{O}_2) = 2,5 \cdot v(\text{KMnO}_4)$ , где

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{KMnO}_4)}{M(\text{KMnO}_4)} = \frac{1,58 \text{ г}}{158 \text{ г/моль}} = 0,01 \text{ моль}$$

**3.**  $n(\text{O}_2) = 2,5 \cdot 0,01 = 0,025 \text{ моль}$

**4.**  $V(\text{O}_2) = V_m \cdot n(\text{O}_2) \text{ (н. у.)} = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 0,025 \text{ моль} = 0,56 \text{ л}$

*Ответ:*  $V(\text{O}_2) = 0,56 \text{ л}$

**Основные понятия.** Аналгетики • Антисептики • Антибиотики  
• Анестезирующие препараты

**Вопросы и задания**

- 1. Для чего в медицинской практике используют следующие соли: гидрокарбонат натрия, хлорид кальция, сулему, перманганат калия, тетраборат натрия?
- 2. Какими должны быть питание и образ жизни, чтобы человек надолго сохранил своё здоровье?
- 3. Многим известен способ лечения насморка или радикулита с помощью нагретой поваренной соли, насыпанной в мешочек, который прикладывают к больному месту на несколько часов. Какие свойства поваренной соли использованы в этом рецепте?
- 4. При ожогах щелочами поражённый участок кожи в течение 5–10 минут обмывают водой, а затем нейтрализуют раствором с массовой долей уксусной кислоты 1 %. Какая масса уксусной эссенции с массовой долей кислоты 60 % необходима для приготовления 1%-го раствора массой 600 г?
- 5. При нагревании на свету растворы пероксида водорода разлагаются, поэтому их хранят в склянках из тёмного стекла в прохладном месте. Определите объём кислорода (н. у.), который выделяется при разложении 100 мл раствора с массовой долей пероксида водорода 3 %. Плотность раствора принять равной  $1 \text{ г}/\text{см}^3$ .
- \* 6. Подготовьте сообщение на тему «Проблемы алкоголизма и наркомании», используя материалы учебника химии для 10 класса и другие источники информации.

**Практическая работа № 11**

**Знакомство с образцами лекарственных веществ**

**Цель:** ознакомиться с образцами лекарственных препаратов, научиться делать расчёты для приготовления некоторых лекарственных средств и определения их формул.

**Образцы лекарственных препаратов:** хлорид натрия, аспирин, настойка иода, зелёнка, сульфат магния.

**Опыт 1. Приготовление физиологического раствора (0,9% раствора NaCl).** Для приготовления 100 г раствора необходимо вычислить  $m(\text{NaCl})$  и  $V(\text{H}_2\text{O})$ . После этого навеску NaCl растворить в дистиллированной воде до полного растворения соли (см. задачу 1 в § 59).

**Опыт 2. Изучение иодной настойки.** Иодную настойку обычно считают спиртовым раствором иода. На самом деле она содержит 5 г иода, 2 г иодида

калия и 50 мл 96 %-го этилового спирта на каждые 50 мл воды. Для чего в иодную настойку добавляют иодид калия? Дело в том, что иод в воде почти не растворим, а иодид калия образует с иодом хорошо растворимый комплекс  $K[I(I_2)]$ . Часто формулу этого комплекса изображают в упрощённом виде —  $K[I_3]$ . Этиловый спирт ещё больше повышает растворимость иода. Рассмотрите выданный образец иодной настойки и ознакомьтесь со способом решения задачи 1, имеющей практическое значение.

**Задача 1.** Рассчитайте массу иода, который может быть «связан» с помощью 1,66 г иодида калия, если степень превращения иода в растворимый комплекс составляет 10 %.

*Дано:*  $m(KI) = 1,66 \text{ г}$ ;  $\alpha = 10 \%$

*Найти:*  $m(I_2)$

*Решение:*

1. Уравнение образования комплекса:



2. Количество KI равно:

$$n(KI) = \frac{m(KI)}{M(KI)} = \frac{1,66}{166,0} = 0,01 \text{ моль}$$

3. Количество KI, вступившего в реакцию:

$$n(KI) \cdot \alpha = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ моль} = v(I_2)$$

Следовательно:

$$m(I_2) = n(I_2) \cdot M(I_2) = 0,001 \text{ моль} \cdot 254 \text{ г/моль} = 0,254 \text{ г}$$

*Ответ:*  $m(I_2) = 0,254 \text{ г}$

Решите самостоятельно задачу 2.

**Задача 2.** Определите, какую массу каждого из веществ нужно взять фармацевту для приготовления 500 г 5 %-го спиртового раствора иода. Для смягчения действия этот раствор также должен содержать 1 % глицерина.

**Опыт 3. Изучение бриллиантового зелёного и определение его формулы.** Рассмотрите образец бриллиантового зелёного и изучите способ решения задачи 3.

**Задача 3.** Определите формулу бриллиантового зелёного (зелёнки), если известно, что при сгорании 0,01 моль этого соединения образуется 0,18 моль воды и выделяется 6,048 л (н. у.) оксида углерода (IV), причём суммарная массовая доля азота, серы и кислорода равна 0,2562, а мольное соотношение N:S:O в веществе равно 2:1:4.

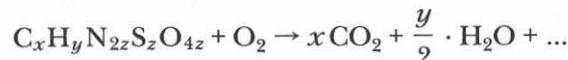
*Дано:*  $n(\text{зел.}) = 0,01 \text{ моль}$ ;  $n(H_2O) = 0,18 \text{ моль}$ ;

$$V(CO_2) = 6,048 \text{ л (н. у.)}; \omega(N, S, O) = 0,2562; N:S:O = 2:1:4$$

*Найти:*  $C_xH_yN_{2z}S_zO_{4z}$

*Решение:*

1. Уравнение реакции горения:



**2.** Учитывая стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, запишем соотношения  $x$  и  $y$ :

$$n_{\text{в-ва}} : 1 = n(\text{CO}_2) : x = n(\text{H}_2\text{O}) : \left(\frac{y}{2}\right).$$

Найдём количество вещества  $\text{CO}_2$ :

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(\text{CO}_2)}{V_n} = \frac{6,048}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,27 \text{ моль.}$$

Поскольку  $n(\text{в-ва}) : 1 = n(\text{CO}_2) : x$ , то

$$x = \frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{в-ва}}} = \frac{0,27 \text{ моль}}{0,01 \text{ моль}} = 27.$$

Кроме того,  $n_{\text{в-ва}} : 1 = n(\text{H}_2\text{O}) : \left(\frac{y}{2}\right)$ ;

$$y = \frac{n(\text{CO}_2)}{n_{\text{в-ва}}} = \frac{0,36}{0,01} = 36.$$

Предварительно формула соединения —  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_{2z}\text{S}_z\text{O}_{4z}$ , а его молярная масса  $M$  может быть выражена таким образом:

$$M_{\text{в-ва}} = 27 \cdot 12 + 36 \cdot 1 + 0,2562 \cdot M_{\text{в-ва}}.$$

Отсюда  $M_{\text{в-ва}} = 484 \text{ г/моль}$

$$M_{\text{в-ва}} = 27 \cdot 12 + 36 \cdot 1 + (14 \cdot 2z + 32 \cdot z + 16 \cdot 4z) = 484.$$

Отсюда  $z = 1$ .

Окончательная формула соединения —  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SO}_4$ .

*Ответ:* формула бриллиантового зелёного —  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{SO}_4$ .

Используйте способ решения этой задачи для выполнения заданий к опытам 4 и 5.

**Опыт 4. Изучение английской соли.** Рассмотрите образец «горькой» соли, используемой медиками для снижения артериального давления, при некоторых заболеваниях нервной системы, в качестве слабительного средства, исследуйте её растворимость. Для этого 5 г соли растворите в 200 мл воды. Определите состав английской («горькой») соли, если массовые доли элементов в ней составляют: 9,86 % (Mg); 13,01 % (S); 71,40 % (O); 5,73 % (H).

**Опыт 5. Изучение аспирина.** Рассмотрите образцы аспирина и установите его формулу, если массовые доли входящих в его состав элементов составляют: 4,45 % (H); 35,55 % (O); 60 % (C). Молярная масса аспирина 180 г/моль.

Оформите отчёт о проделанной работе, в котором опишите внешний вид и изученные свойства исследуемых веществ. Приведите решение задач.

## § 60. Средства бытовой химии. Моющие и чистящие средства

?

Какие вы знаете средства бытовой химии?

Что такое мыла, детергенты?

Что входит в состав синтетических моющих средств?

Какие вещества используются для отбеливания? Каков химизм их действия?

Чем полезны и чем опасны для людей средства бытовой химии?

В настоящее время в распоряжении людей имеется не менее 1 млн веществ, выпускаемых химической промышленностью. Общее число известных химических соединений приближается к 5 млн. Среди них огромное количество товаров *бытовой химии* – ежегодно на прилавки магазинов поступают миллиарды упаковок различных химических препаратов. С их помощью мы стираем, отбеливаем, красим, чистим, ухаживаем за одеждой, автомашинами, растениями и т. д. В мире производится ежегодно около 30 млн тонн товаров бытовой химии. Каждые 6–8 лет объёмы производства этих товаров удваиваются.

### Моющие средства

*Средства бытовой химии* классифицируют по назначению: синтетические моющие средства, чистящие средства (для посуды, окон, зеркал, ковров и т. д.), лакокрасочные материалы, химические средства борьбы с вредителями и болезнями растений, бытовыми насекомыми и грызунами, минеральные удобрения, средства гигиены и др. По агрегатному состоянию препараты бытовой химии делят на жидкые, пастообразные и твёрдые. Различают препараты универсальные (например, синтетические моющие средства) и узкого целевого назначения (например, средства для удаления накипи).

Одежда, бельё неизбежно загрязняются. Загрязнения могут быть самыми разнообразными: выделения сальных и потовых желёз, следы пищевых продуктов, пыль и т. д. Их можно разделить на *три группы*:

- механические твёрдые (глина, сажа, цемент и др.);
- растворимые в воде (жидкие и твёрдые органические кислоты, мочевина, сахар и др.);
- нерастворимые в воде (жиры, жирные кислоты, воск, бензин, кровь, различные соусы и т. д.).

Чем меньше частицы загрязнителя, тем глубже они могут проникать внутрь ткани. Чем плотнее ткань и ровнее её поверхность, тем меньше она загрязняется; больше всего загрязняются ворсовые ткани.

?

От чего зависит прочность удержания загрязнений на различных тканях?

Прочность удержания загрязнений на различных тканях зависит от их природы. Так, жировые загрязнения наиболееочно удерживаются полипропи-

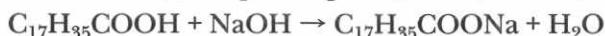
леновыми, полиэфирными волокнами, наименее – шерстяными. Загрязнение ткани минеральными, растительными или животными маслами придает ей гидрофобные свойства, т. е. несмачиваемость водой, что препятствует стирке в начальный период.

В течение нескольких столетий основным средством для стирки было мыло, которое и в настоящее время есть в каждом доме и широко используется.

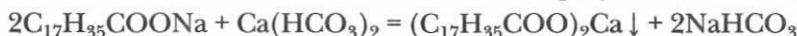
?

Вспомните из курса органической химии, что вы знаете о мылах. Почему после стирки мылом тёмных вещей в жёсткой воде на них появляется «седой» налёт?

**Мыла** – это соли высших жирных кислот с числом углеродных атомов  $C_{10} - C_{18}$ . Мыла делятся на *растворимые в воде* (натриевые, калиевые, аммониевые) и *нерастворимые* (соли Ca, Mg, Ba, Pb, Ni и др.). Жидкие калиевые мыла и твёрдые натриевые мыла получают растворением высших алифатических кислот в водных растворах едких щелочей, например:



Мыло в жёсткой воде плохо мылится и образует осадок стеарата кальция:



Именно он и проступает на тёмных тканях в виде «седого» налёта.

К сожалению, у мыла есть существенные недостатки. Так, мыло в воде гидролизуется (вспомните, какой процесс называется гидролизом и как протекает гидролиз), моющий раствор приобретает щелочной характер, а это пагубно влияет на изделия из шерсти и шелка. Кроме того, большое количество мыла (до 40 %) расходуется на связывание имеющихся в воде солей кальция и магния, которые осаждаются на тканях (вещь «застиривается»).

**Синтетические моющие средства** (детергенты) не обладают недостатками мыла и характеризуются высокой моющей способностью. Важный фактор – доступность и дешевизна сырья для их производства. Производство синтетических моющих средств основано на дешёвой сырьевой базе, а точнее, на продуктах переработки нефти и газа. Они, как правило, *не образуют малорастворимых в воде солей кальция и магния*. Следовательно, многие из синтетических моющих средств одинаково хорошо действуют как в мягкой, так и в жёсткой воде. Некоторые средства пригодны даже для стирки в морской воде. Наконец, концентрация синтетических моющих веществ даже в мягкой воде может быть гораздо ниже, чем мыла, полученного из жиров. Синтетические моющие средства обычно представляют собой довольно сложную композицию, поскольку в них входят различные добавки: оптические отбеливатели, химические отбеливатели, ферменты, пенообразователи, смягчители.

Основой синтетических моющих средств являются синтетические **поверхностно-активные вещества (ПАВ)**, состоящие из гидрофильной «головки» и гидрофобного «хвоста»: .

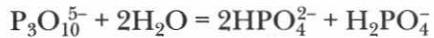
■ Моющее действие поверхностно-активных веществ обусловлено их взаимодействием с гидрофобными частицами загрязняющих веществ. Молекулы поверхностно-активных веществ постепенно проникают между частицами загрязняющих веществ и волокнами ткани, возникает расклинивающий эффект, в результате чего загрязнение отрывается от поверхности ткани. Окруженные молекулами поверхностно-активных веществ частицы загрязнений образуют в растворе суспензии и эмульсии, причем молекулы поверхностно-активных веществ, играя роль стабилизаторов, предотвращают повторное осаждение загрязнения на ткани.

К ПАВ относятся: мыла, алкилсульфонаты  $R-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$  (обладают высокой эмульгирующей и смачивающей способностью), алкиларилсульфонаты  $R-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  (химически устойчивы, сравнительно дешевы и эффективны), алкилсульфаты  $R-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{Na}$  (хорошие пенообразователи), где  $R$  — углеводородный радикал с  $\text{C}_{12} - \text{C}_{16}$ .

Синтетические моющие средства медленно разлагаются, а потому оказывают вредное воздействие на природу. Наиболее доступным способом очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ в отстойниках и в естественных водоёмах является биологическое окисление под действием гетеротрофных бактерий, которые входят в состав активного ила. Процесс идёт до превращения органических веществ в углекислый газ и воду. Воду можно очищать от поверхностно-активных веществ биохимическим способом с помощью ферментов или использовать для этого микробиологический метод, основанный на применении специальных культур микроорганизмов.

**Проблема.** Почему из всех компонентов, входящих в состав синтетических моющих средств, наиболее загрязняют окружающую среду полифосфаты?

Весьма острой является проблема замены фосфатов в составе синтетических моющих средств на другие вещества. Это связано и с защитой окружающей среды, и с экономическими рекомендациями. Продукты гидролиза полифосфатов накапливаются в сточных водах, при этом образуются монофосфаты:



Монофосфаты не опасны для человека, но *представляют угрозу для экосистем*. Подумайте, почему.

В качестве заменителей фосфатов в настоящее время применяют карбонаты, алюмосиликаты (цеолиты).

■ В странах, где вода очень мягкая, например в Японии, возможна полная замена фосфатов на цеолиты. Там же, где вода жёсткая, в том числе в нашей стране, замену фосфатов надо искать в сочетании цеолитов с другими добавками. Современными конкурентами полифосфатов являются натриевая соль нитрилуксусной кислоты, оксикарбоновые кислоты, полиакрилат и другие полимеры.

Известно, что любые ткани после многократных стирок теряют первоначальную белизну, вернуть которую помогают **отбеливатели**. По механизму действия их можно разделить на две группы: оптические и химические.

*Оптические отбеливатели* – это белые флуоресцирующие красители. Они используются в качестве компонентов поверхностно-активных веществ. Их действие основано на том, что они поглощают ультрафиолетовый свет (с длиной волны 360 нм) и вновь испускают поглощённую энергию путём флуоресценции в синей области видимого спектра (при 430–440 нм). При этом возникает подсиназывающий эффект, который компенсирует пожелтение и визуально делает ткань более белой. В качестве оптических отбеливателей используются производные стильбена (стильбен дифенилэтилен  $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ ) и пиразолина.

*Химические отбеливатели* значительно превосходят оптические с гигиенической точки зрения. Если оптические отбеливатели по существу маскируют загрязнения, то химические их разрушают и удаляют с волокон ткани или способствуют их удалению при стирке. Но у химических отбеливателей есть существенный недостаток – со временем они разрушают ткань.

Химические отбеливатели подразделяют на три группы: *кислородсодержащие* (пероксид водорода, пероксоборат натрия и др.), *хлорсодержащие* и *серосодержащие* препараты. Действие кислородсодержащих отбеливателей основано на выделении при их разложении атомарного кислорода. Он окисляет нестойкие органические соединения, легко удаляемые с волокон моющими средствами. Хлорсодержащие отбеливатели содержат соединения хлора, например гипохлорит натрия. При отбеливании эти соединения выделяют хлор, который, наряду с отбеливающим эффектом, оказывает и дезинфицирующее действие. Действующим началом серосодержащих отбеливателей является оксид серы (IV), обладающий отбеливающими и дезинфицирующими свойствами.

**Хлор и оксид серы (IV) ядовиты в больших концентрациях, при работе с ними надо тщательно проветривать помещение.**

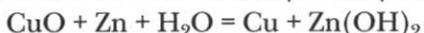
В быту мы используем не только мыло и стиральные порошки. Уют и чистота в квартире – это результат ежедневного труда, в котором химия может нам помочь.

В каждом доме есть *средства для чистки посуды*. В настоящее время весьма популярны кастрюли, сковородки, сотейники из нержавеющей стали с никелевым покрытием, крышками, ручками, отделанными «под позолоту» нитридом титана. Алюминиевая металлическая посуда прочна, легка, в ней редко пригорает пища, она удобна в туристических походах.

**Задание.** Вспомните свойства алюминия и ответьте: можно ли использовать алюминиевую посуду для длительного хранения пищи, для засолки огурцов, квашения капусты? Можно ли чистить такую посуду абразивными чистящими средствами, использовать металлические щётки?

■ Столовые приборы часто изготавливают из сплавов (мельхиор, нейзильбер) на основе меди и никеля с добавками железа, марганца или цинка. Такие изделия лучше не чистить механически, а обезжирить их, вымыть с содой в тёплой воде, а затем поме-

стить в оцинкованное ведро с подсоленной водой. Через 3–4 часа изделия станут светлыми и чистыми благодаря электрохимическому процессу:



**? На основании знания свойств металлов объясните образование гальванической пары.**

Изделия из латуни (сплав меди с цинком), бронзы (сплав меди с оловом) постепенно покрываются зелёным налётом или темнеют. Это связано с образованием на их поверхности чёрных оксида меди (II)  $\text{CuO}$  и сульфида меди (II)  $\text{CuS}$ , а зелёный цвет возникает за счёт образования основной соли  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ . Удалить чёрноту и зелень возможно, протирая изделия тканью, смоченной в нашатырном спирте, с последующим ополаскиванием тёплым мыльным раствором. Аммиак  $\text{NH}_3$  взаимодействует с соединениями меди  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  с образованием растворимого комплексного соединения  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ .

**Задание.** Напишите уравнения соответствующих реакций.

*Средства для мытья оконных стёкол*, а также фарфора и хрустала выпускаются промышленностью в большом ассортименте. В состав этих средств входят спирты, поверхностно-активные вещества, слабые кислоты (например, уксусная), необходимые для того, чтобы реакция раствора была нейтральной или слабокислой, поскольку щёлочи образуют на поверхности стекла тонкую пленку, вызывающую его помутнение.

### Чистящие средства

В настоящее время промышленность выпускает множество чистящих средств для посуды и изделий из металла, фаянса, фарфора и керамики, ванн и раковин, кафеля и пластмассовых поверхностей и т. д. Абсолютно универсальных средств нет, хотя некоторые к ним приближаются. В зависимости от наличия абразивных компонентов все чистящие средства делятся на две группы: абразивные и безабразивные.

*Абразивные чистящие средства* в качестве основного компонента содержат тонкодисперсные природные или искусственные вещества – *абразивы*. К природным абразивам относятся тонко молотые порошки кварцевого песка, пемзы, мела. К искусственным абразивам относятся порошки электрокорундов, саморассыпающиеся шлаки из электропечей для варки стали и др. *Безабразивные чистящие средства* выпускают в виде порошков и жидкостей. В состав порошкообразных средств входят кальцинированная сода, триполифосфат натрия и другие компоненты. В состав жидких – карбамид, ПАВ, растворители, спирты и др.

Многие абразивные и безабразивные чистящие средства обладают дезинфицирующим действием благодаря введению в их состав дезинфицирующих компонентов (натриевая или калиевая соли дихлоризоциануровой кислоты, гипохлорит кальция и др.). Эти средства часто имеют специфический запах хлора.

*Практически все чистящие препараты не огнеопасны и не токсичны.*

Однако средства для чистки унитазов и канализационных стоков требуют при применении большой осторожности, т. к. в состав первых входят сильные кислоты, а в состав вторых – щёлочи.

К средствам для чистки и мытья посуды, в которой хранят пищевые продукты, готовят пищу, из которой едят, предъявляются высокие требования: они должны быть абсолютно безвредны, т. е. не содержать токсичных веществ, не вызывать потускнения фарфора, стекла, коррозии металлической посуды, не раздражать кожу рук, быстро удалять загрязнения и полностью смываться минимальным количеством воды. Такие свойства моющим средствам придают входящие в их состав триполифосфат натрия, кальцинированная сода, метасиликат натрия, поверхностно-активные вещества, сульфат натрия, карбамид, хлорид натрия и др. В средства для мытья посуды часто вводят дезинфицирующие компоненты, например бензойную кислоту, тринатрийfosфат, хлорамины и др.

Часто в быту применяют *изделия из различных сплавов*: латуни, бронзы, мельхиора и т. д. Широкое применение получили металлические изделия с покрытиями из цветных металлов: никелированные, хромированные, позолоченные, а также из анодированного алюминия. На поверхности большинства этих изделий со временем образуются тонкие плёнки разнообразных оксидов, возникающих под действием воздуха, влаги, газов, находящихся в атмосфере. Для чистки таких изделий непригодны средства, содержащие твёрдые абразивы, т. к. они оставляют на поверхности царапины, уменьшают её блеск. В то же время многие оксидные плёнки имеют высокую прочность. Поэтому в средства для чистки изделий из цветных металлов вводят мягкие или тонкодисперсные абразивы. В состав этих средств входят также воск, нашатырный спирт, кислоты (щавелевая, ортофосфорная), органические растворители.

■ Часто в чайниках, кофеварках образуется **накипь** — осадок нерастворимых карбонатов кальция и магния, образующихся на дне и стенах приборов для кипячения воды. Накипь не только неэстетична, но и неэкономична. Она проводит тепло почти в 30 раз хуже, чем металл, поэтому расход тепла на нагревание воды увеличивается, как и расход времени. Всё это сокращает срок службы чайника или другой посуды, в которой часто кипятят воду. Для удаления накипи с металлической и эмалированной посуды выпускают специальные средства на основе органических кислот (адипиновой, лимонной, сульфаминовой, этилендиаминетрауксусной, уксусной и др.), которые не оказывают разрушающего действия на металл. Накипь можно удалить с помощью питьевой соды и уксусной эссенции. **Необходимо избегать попадания уксусной эссенции на кожу!**

### **Несколько полезных советов:**

1. Если серебряная цепочка или кольцо покрылись тёмным налётом, вымойте украшение в тёплой мыльной воде, затем почистите мягкой тряпочкой, смоченной в смеси нашатырного спирта и зубного порошка, ещё раз помойте чистой тёплой водой и протрите.

**2.** Хрустальные и стеклянные изделия будут лучше блестеть, если сполоснуть их в холодной воде с уксусом (1 столовая ложка уксуса на 1 л воды).

**3.** Чтобы кухонная клеёнка дольше служила, время от времени протирайте её тряпкой, смоченной смесью равных количеств уксуса и растительного масла или молоком.

### **Правила безопасности при работе со средствами бытовой химии**

При большом выборе препаратов бытовой химии надо отметить, что очень многие из них не безопасны для человека.

*По степени опасности* препараты бытовой химии делят на три группы:

- безопасные – моющие, подсинаивающие, чистящие, отбеливающие средства, средства гигиены;

- ядовитые – средства для борьбы с насекомыми и грызунами, некоторые пятновыводители и клеи, некоторые виды автокосметики; на этикетке таких средств указано: «яд», «ядовито»;

- пожароопасные – пятновыводители, клеи, средства для ухода за кожаными изделиями, для борьбы с бытовыми насекомыми, полирующие средства.

Средства бытовой химии различаются и упаковкой. Наиболее эффективными и удобными для употребления являются препараты в аэрозольных упаковках. На упаковке должна быть указана категория опасности.

*Любой химический препарат действует эффективно и безопасно только в определённых условиях, указанных в инструкции.*

### **Рекомендации по технике безопасности при хранении и применении средств бытовой химии:**

**1.** Все препараты следует применять только по прямому назначению.

**2.** Применять нужно препараты, купленные в магазине и имеющие этикетку на упаковке.

**3.** Все средства бытовой химии следует хранить в недоступных для детей местах, отдельно от пищевых продуктов.

**4.** При работе с препаратами, содержащими агрессивные химические вещества, надо надевать резиновые перчатки, очки.

**5.** При работе с пожароопасными средствами нельзя зажигать газовые горелки, спички, нельзя курить, пользоваться электронагревательными приборами.

**6.** Жидкие химические вещества следует переливать только с помощью воронки.

**7.** Нельзя низко наклоняться над сосудами с химическими веществами, нюхать их, сильно втягивая воздух.

**8.** Горячие жидкости нельзя влиять в обычную толстостенную стеклянную посуду.

**9.** До обработки помещения ядовитыми веществами из него необходимо обязательно удалить пищевые продукты, а через несколько часов после обработки помещение необходимо тщательно проветрить.

**10. Ядохимикаты** или оставшиеся после обработки растворы **нельзя** выливать в раковину, пруд или реку. Их следует закопать поглубже в землю в отдалённом от жилья месте.

Пользуясь средствами бытовой химии, стоит подумать не только о своих удобствах и собственной безопасности, но и об окружающей среде. Уже сейчас загрязнение окружающей среды препаратами бытовой химии в мире составляет примерно пятую часть всех выбросов в атмосферу.

**Основные понятия.** Средства бытовой химии • Синтетические моющие средства • Отбеливатели • Чистящие средства • Правила техники безопасности при работе с препаратами бытовой химии

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Какие соединения используются для отбеливания и дезинфекции?
- ▲ 2. Какие вы знаете чистящие средства?
- 3. Что такое накипь? Как можно удалить накипь?
- 4. Ознакомьтесь с ассортиментом чистящих средств, стиральных порошков в ближайшем хозяйственном магазине и заполните таблицу.

Название средства	Форма выпуска (паста, порошок, жидкость)	Назначение средства	Правила техники безопасности

- \* 5. Ознакомьтесь с различными типами лаков и красок, с их маркировкой, составьте инструкцию безопасного обращения с ними.
- \* 6. На основании химических знаний предложите проект нового средства для мытья окон, используя ингредиенты: вода, изопропиловый спирт, аммиак. Объём аммиака не должен превышать 20 % общего объёма.

#### **Химия на дачном участке.**

#### **Химия средств гигиены и косметики**

(Дополнительный материал к главе 12)

Для жизни растений необходимы солнечный свет, чистый воздух, влага и питательные вещества, содержащие азот, фосфор, калий и многие другие элементы. В росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов. Кроме углекислого газа, поглощаемого из воздуха, растения получают питательные вещества из почвы. Недостаток этих веществ не только замедляет рост растений, но и вызывает различные болезни. Недостаток питательных веществ помогают восполнить удобрения. Удобрения подразделяют на органические и минеральные. **Органические удобрения** универсальны — в них содержатся все необходимые для питания растений элементы. Однако ресурсы этих

удобрений ограничены, и, кроме того, в них сравнительно мало основных питательных элементов. Навоз, например, содержит около 0,5% азота, 0,25% фосфора, 0,6% калия. Химическая промышленность выпускает удобрения, в которых этих элементов содержится в десятки раз больше.

**Минеральные удобрения** — это соли, содержащие элементы, необходимые для развития растений и способные усваиваться ими.

Существуют различные классификации минеральных удобрений.

1) По агрономическому назначению:

а) прямые — предназначены для непосредственного питания растений, содержат азот, фосфор, калий;

б) косвенные — предназначены, главным образом, для улучшения состава почвы, т. е. известкования, гипсования и др.

2) По составу:

а) простые — содержат только один питательный элемент, например, KCl содержит только один питательный элемент K;

б) сложные (комплексные) — содержат два и более питательных элемента, например, KNO<sub>3</sub> содержит два питательных элемента K и N.

3) По агрегатному состоянию:

а) жидккие;

б) твёрдые.

По питательным элементам удобрения делят на **азотные, калийные, фосфорные и смешанные**. Азот — важнейший элемент роста и жизни растений, входит в состав хлорофилла и белков. Фосфор необходим для образования хлорофилла, усвоения углекислого газа, входит в состав витаминов и ферментов, способствует созреванию плодов. Калий принимает участие в процессах ассимиляции, улучшает водный режим растений, способствует обмену веществ, образованию углеводов, например накоплению крахмала в клубнях картофеля, сахарозы в сахарной свёкле и т. д.

Учитывая роль азота, фосфора и калия для жизнедеятельности растений, наибольшее значение среди минеральных удобрений имеют, соответственно, азотные, фосфорные и калийные удобрения (см. учебник химии для 9 класса, § 39).

При излишнем внесении в почву азотных удобрений в ней накапливаются **нитраты и нитрит-ионы**. При попадании в организм человека эти ионы окисляют гемоглобин в метгемоглобин, который не способен переносить кислород. Кроме того, нитрит-ионы способствуют развитию злокачественных опухолей. По санитарным нормам в России допускается содержание нитратов в питьевой воде не более 45 мг/л. Под влиянием большой дозы нитратов наблюдается острое отравление, которое проявляется аллергическим отёком лёгких, одышкой, сопутствуют боли в сердце, кашель, рвота и другие симптомы. Особенно опасно отравление нитратами для детей и старииков.

Соли фосфора, азота и калия, попадая вместе с талыми и дождовыми водами с почвой в реки и водоёмы, стимулируют быстрое развитие фитопланктона, который активно поглощает кислород, а выделяет при своём размножении сероводород и аммиак. В итоге гибнет рыба, а вода становится непригодной для питья и купания.

Культурные растения не могут быть выращены без минеральных удобрений, поэтому заявления о «продуктах без нитратов» не соответствуют действительности. Наличие

нитратов в допустимых концентрациях — нормальное явление. Наибольшей склонностью к накоплению нитратов обладают укроп, петрушка, сельдерей, огурцы, бахчевые культуры.

Для ухода за садовыми, огородными и комнатными растениями большое значение имеют химические и биологические средства защиты растений. Применять эти средства надо только в том случае, если в саду или на огороде много сорняков, а растения сильно поражены вредителями или болезнями.

Для химической борьбы с вредителями сельского хозяйства применяют многочисленные пестициды. В зависимости от объекта воздействия пестициды подразделяются на следующие группы:

- 1) инсектициды — средства для борьбы с насекомыми;
- 2) гербициды — средства для борьбы с высшими растениями;
- 3) фунгициды — средства для борьбы с грибами;
- 4) бактерициды — средства для борьбы с бактериями;
- 5) моллюскоциды — средства для борьбы с улитками и слизнями и т. д.

Некоторые пестициды не убивают вредные организмы, но не дают им размножаться или наносить вред. К пестицидам относят близкие к ним по способу действия вещества, вызывающие желательные изменения в обрабатываемом объекте, — регуляторы роста растений, дефолианты, антиодоты для растений.

Пестициды могут быть природными или синтетическими веществами. Они почти никогда не применяются в чистом виде: на их основе готовят смачивающие порошки, концентраты эмульсий, растворы, гранулы, аэрозоли.

В мировом действующем ассортименте свыше 10 000 наименований пестицидных препаратов. Мировое производство пестицидов в пересчёте на активные компоненты составляет более 2 млн тонн в год. Свыше 80% пестицидов используют для защиты сельскохозяйственных культур и продуктов урожая.

Во всех странах применение пестицидов регламентировано: каждый из них может быть использован только с разрешения компетентных организаций, которое выдаётся на основании изучения эффективности пестицида, его острой и хронической токсичности, отдалённых последствий применения и безопасности для окружающей среды. Для каждого пестицида устанавливаются правила и сроки применения, предельно допустимые нормы остатков в продуктах питания.

При работе с пестицидами надо соблюдать правила безопасного пользования. Для работы в саду, на огороде надо выделить специальную одежду — сапоги, халат или фартук. Нос и рот при работе необходимо защищать респиратором (или марлевой повязкой), глаза — очками, руки — резиновыми перчатками. Во время работы нельзя курить, есть, пить. После окончания работы необходимо тщательно вымыть руки с мылом, прополоскать рот. Дети и домашние животные не должны находиться на обрабатываемом участке.

### **Средства гигиены и косметики**

Слово **гигиена** происходит от греч. *hygieinos* — «здоровый», а **косметика** — от греч. *kosmētiké* — «искусство украшать».

К важнейшим гигиеническим средствам относится **мыло**. Кусковое туалетное мыло является старейшим средством личной гигиены, используемым человечеством.

Классическую основу туалетного мыла составляют натриевые соли алифатических кислот кокосового масла и говяжьего жира, взятые в отношении 15–25%/75–85%. Кроме того, в состав мыла входят свободные алифатические кислоты, они регулируют pH и выполняют защитную функцию в отношении кожи. Воски, ланолин, эфиры янтарной и молочной кислот, косметические кремы улучшают косметические свойства мыла. В состав мыла входят также антиоксиданты, наполнители, пенообразователи, растительные экстракты, бактерицидные добавки.

**Шампуни** — моющие средства косметико-гигиенического назначения. Основным компонентом шампуней являются поверхностно-активные вещества. К вспомогательным компонентам относятся загустители, консерванты, защитные, противовоспалительные, лечебные средства, регуляторы pH, парфюмерные отдушки, антиоксиданты, красители, пигменты и др.

**Назначение зубных порошков и паст** — поддержание в чистоте зубов и полости рта, укрепление зубной эмали, профилактика заболеваний зубов и дёсен.

Одним из путей профилактики кариеса является чистка зубов и полоскание ротовой полости после приёма пищи. Это приводит к предотвращению образования мягкого налёта и зубного камня. Трудно сказать, когда люди начали чистить зубы, но имеются сведения, что одним из древнейших препаратов для чистки зубов была табачная зола.

Зубные пасты — это многокомпонентные составы. Они подразделяются на гигиенические и лечебно-профилактические. Первые оказывают только очищающее и освежающее действие, а вторые, кроме того, служат для профилактики заболеваний и способствуют лечению зубов и полости рта.

Основные компоненты зубной пасты следующие: абразивные, связующие, загустители, пенообразующие. Абразивные вещества обеспечивают механическую очистку зуба от налётов и его полировку. В качестве абразивов чаще всего применяют химически осаждённый мел  $\text{CaCO}_3$ . Установлено, что компоненты зубной пасты способны влиять на минеральную составляющую зуба и, в частности, на эмаль. Поэтому в качестве абразивов стали применять фосфаты кальция:  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а также малорастворимый полимерный метафосфат натрия ( $\text{NaPO}_3$ ). Кроме того, в качестве абразивов в различных сортах паст применяют оксид и гидроксид алюминия, диоксид кремния, силикат циркония, а также некоторые органические полимерные вещества, например метилметакрилат натрия. На практике часто используют не одно абразивное вещество, а их смесь.

Борьбу с кариесом при помощи лечебно-профилактических зубных паст ведут по двум направлениям: 1) укрепление минеральной ткани зуба; 2) предупреждение образования зубного налёта. Это достигается введением в пасты соединений фтора: двойной соли монофторфосфата натрия  $\text{NaF} \cdot \text{NaPO}_3$ , фторида натрия  $\text{NaF}$  и фторида олова (II)  $\text{SnF}_2$ , а также образивных компонентов.

**Дезодоранты** — это средства, устраниющие неприятный запах пота. На чём основано их действие? Пот выделяется особыми железами, расположенными в коже на глубине 1–3 мм. У здоровых людей на 98–99% он состоит из воды. С потом из организма выводятся продукты метаболизма: мочевина, мочевая кислота, аммиак, некоторые аминокислоты, жирные кислоты, холестерин, в следовых количествах белки, стероидные гормоны и др. Из минеральных компонентов в состав пота входят ионы натрия, кальция, магния, меди, марганца, железа, а также хлоридные и иодидные анионы. Неприятный запах по-

та связан с бактериальным расщеплением его составляющих или с окислением их кислородом воздуха. Дезодоранты (косметические средства от пота) бывают двух типов. Одни тормозят разложение выводимых с потом продуктов метаболизма путём инактивации микроорганизмов или предотвращением окисления продуктов потоотделения. Действие второй группы дезодорантов основано на частичном подавлении процессов потоотделения. Такие средства называют **антитерспирантами**. Этими свойствами обладают соли алюминия, цинка, циркония, свинца, хрома, железа, висмута, а также формальдегид, танины, этиловый спирт. На практике из солей в качестве антиптерспирантов чаще всего используют соединения алюминия. Перечисленные вещества взаимодействуют с компонентами пота, образуя нерастворимые соединения, которые закрывают каналы потовых желез и тем самым уменьшают потоотделение. В оба типа дезодорантов вводят отдушки.

В мире считается, что среди наиболее прибыльных отраслей промышленности на одном из первых мест стоит косметическая. Промышленность выпускает перламутровые губные помады и кремы, а также шампуни с перламутровыми блесками. Перламутровый эффект в косметических средствах создается солями висмута  $\text{BiOCl}$  и  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$  или титанированной слюдой — перламутровым порошком, содержащим около 40%  $\text{TiO}_2$ . Косметические декоративные пудры — многокомпонентные смеси. В них входят: тальк, каолин,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgCO}_3$ , крахмал, цинковые и магниевые соли стеариновой кислоты, а также органические и неорганические пигменты, в частности  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Тальк придаёт пудре сыпучесть и скользящий эффект. Его недостатком является способность впитываться в кожу и придавать ей жирный блеск. Тем не менее в состав пудр он входит в количестве до 50–80%. Каолин обладает способностью впитывать избыток жировых выделений кожи. Его повышенная гигроскопичность способствует слёживаемости и неравномерному распределению пудры на коже, поэтому каолин вводят не более 25%. Оксид цинка обладает антисептическими свойствами и потому одновременно выполняет роль дезинфицирующей добавки. Эти оксиды вводят в пудры до 15%. В больших количествах они приводят к сухости кожи. Крахмал придаёт коже бархатистость, а благодаря стеаратам цинка и магния пудра хорошо удерживается на коже и делает её гладкой. Компактная пудра в отличие от рассыпчатой содержит связующие добавки: натрийкарбоксиметилцеллюзую, высшие жирные кислоты, воски, многоатомные спирты и их эфиры, минеральные и растительные масла. Они позволяют получать при прессовании брикеты определённой формы, которые сохраняют прочность при длительном употреблении.

В настоящее время для окраски волос имеется большой ассортимент различных органических красителей. Иногда же для этой цели применяют соли серебра, меди, никеля, кобальта, железа. В таком случае крашение волос осуществляют при помощи двух растворов. Один из них содержит соли данных металлов: нитраты, цитраты, сульфаты или хлориды, а второй — восстановители: пирогаллол, танин и др. При смешении этих растворов ионы металлов восстанавливаются до атомов, которые и осаждаются на поверхности волос.

Наиболее распространённый лак для ногтей представляет раствор нитроцеллюлозы в органических растворителях. Нитроцеллюлозу получают нитрованием целлюлозы (хлопковой или древесной) смесью азотной и серной кислот. Она является сложным эфиром азотной кислоты и характеризуется общей формулой  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{3-x}(\text{ONO}_2)_x]_n$ . В качестве растворителей используют амиловый эфир уксусной кислоты, ацетон, различные спирты, этиловый эфир, а также их смеси. В лак добавляют пластификаторы —

касторовое масло или другие экстракты, которые препятствуют обезжириванию ногтей и предохраняют их ломкость.

Для грамотного применения средств гигиены и косметики необходимо знать общие принципы поведения человека в быту, в общественных местах.

Помните основной лозунг профилактической медицины: «Чистота — залог здоровья».

Важно знать состояние здоровья человека, тип его кожи, волос, наличие аллергических реакций. Перед выбором средства гигиены или косметики надо ответить на вопрос: «Для чего приобретается данное средство?», внимательно изучить этикетку с составом и рекомендациями по применению.

**Творческое задание.** Подготовьте рефераты: «Мыла и зубные пасты в нашей жизни»; «Мне 16 лет и я хочу пользоваться косметикой»; «Всегда ли косметика безопасна?».

### **Выводы**

- 1.** В клетках живых организмов содержится несколько тысяч веществ. По элементарному составу различают макроэлементы и микроэлементы. Важное значение имеют органогенные элементы: С, N, O, H, S, P. Из них образуются органические вещества: белки, жиры, углеводы, липиды и др. Микроэлементы — Zu, Cu, F, I — содержатся в клетках в ничтожных долях процента, но при их недостатке возникают нарушения обмена веществ.
- 2.** Токсичность элемента определяется его природой, дозой и молекулярной формой, в составе которой находится элемент. Токсичными элементами являются: Pb, Hg, Te, Bi, Ba и некоторые другие.
- 3.** Важнейшими веществами, которые входят в состав живых организмов, являются белки, углеводы, жиры и липиды, нукleinовые кислоты. Ферменты, витамины и гормоны — биологически активные вещества.
- 4.** В живых организмах протекают различные химические реакции: протолитические, гетерогенные, комплексообразования, окислительно-восстановительные.
- 5.** Огромное значение для развития медицины имело появление антисептиков и антибиотиков.
- 6.** Средства бытовой химии — сложные по составу композиции, включающие разнообразные химические компоненты. Их классифицируют по назначению: синтетические моющие средства, чистящие средства, лакокрасочные материалы, химические средства борьбы с вредителями и болезнями растений, бытовыми насекомыми и грызунами, минеральные удобрения, средства гигиены и др. По степени опасности препараты бытовой химии делят на безопасные, ядовитые, пожароопасные.
- 7.** При хранении и применении средств бытовой химии необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

## Раздел VI

# Технология получения неорганических и органических веществ. Основы химической экологии

## Глава 13

### Технологические основы получения веществ и материалов

## § 61. Химическая технология и научные основы организации современного производства

? Повторите из курса 9 класса § 85 «Химическая технология как наука», из курса 10 класса главы 14 и 15 («Природные источники углеводородов» и «Промышленное производство органических соединений»).

Какие промышленные производства относятся к химическим? Какую продукцию они выпускают?

Подтвердите конкретными примерами тезис о том, что жизнь в современном обществе немыслима без продуктов химической промышленности.

Перечислите, какие природные ресурсы являются сырьем химических производств.

Среди других отраслей химическая промышленность занимает одно из важнейших мест. Удельный вес химической и нефтехимической отраслей в общем производстве РФ соизмерим с удельным весом таких отраслей, как черная и цветная металлургия, и уступает только топливной отрасли и машиностроению.

К собственно химической промышленности обычно не относят такие отрасли, как металлургия, производство силикатных материалов и некоторые другие, хотя и в них используются химические методы переработки. Классификация продукции химической промышленности отражена на схеме 10.

Современное материальное производство, в том числе химическое, является многотоннажным специализированным производством, основанным на достижениях науки и техники. Научной основой химического производства является **химическая технология** (от лат. *techne* – «искусство», «мастерство» и *logos* – «понятие», «учение»). Объекты химической технологии – *вещества и системы веществ*, участвующие в химическом производстве, а также процессы преобразования этих веществ.

## **Схема 10. Классификация продукции химической промышленности**



**| Химическая технология — это отрасль химической науки, изучающая вещества и процессы их превращений в ходе химического производства.**

Химическая технология изучает такие производственные процессы переработки, которые хотя бы на одной стадии связаны с изменением состава, строения и свойств веществ, т. е. с превращением их в другие вещества.

Как химическое производство не может рассматриваться в виде некой укрупненной лабораторной установки, так и химическая технология как наука не может быть сведена только лишь к теоретической химии. В то же время между этими отраслями химической науки существует взаимосвязь, так как химическая технология на определённых этапах изучения технологического процесса использует понятия, законы и выводы теоретической химии.

**Задание.** Найдите сходство и различие между реакцией, происходящей в лабораторных условиях, и реакцией, осуществляющейся в промышленных масштабах в реакторе. Покажите это на конкретном примере.

Для осуществления синтеза в промышленных условиях важно учитывать следующие факторы:

- доступность и стоимость компонентов сырья и энергии;
- конструкцию аппарата (реактора) и коррозионно-стойкие материалы для его изготовления;
- методы ускорения подачи компонентов в зону реакции и меры по их осуществлению;
- способы обеспечения оптимального теплового режима процесса;
- меры по защите окружающей среды от продуктов процесса.

**Научные принципы производства.** Производственные процессы в химической, нефтехимической, металлургической и других отраслях могут существенно различаться видом сырья и продукции, условиями проведения, мощностью аппаратуры и т. д. Однако при всем многообразии конкретных процессов со-

временного химического производства они имеют одну общую составляющую — сложную химико-технологическую систему, состоящую из большого числа аппаратов и разнообразного оборудования (узлов) и связей (потоков) между ними.

Любое химическое производство опирается на определённые принципы его научной организации. Общими **принципами современного производства** являются:

1. Электрификация, механизация и автоматизация производственных процессов.
2. Непрерывность (поточность) производства.
3. Комплексное и полное использование сырьевых и энергетических ресурсов.
4. Интенсификация производства.
5. Стандартизация всех видов продукции; специализация и кооперирование производства.
6. Охрана труда и окружающей природы.

**Задание.** Рассмотрите, как приведённые принципы реализуются в производстве чугуна и стали и при производстве серной кислоты.

Однако в химическом производстве важно учитывать и специфические принципы, обусловленные закономерностями химических процессов. Для достижения высокой производительности аппаратов необходимо обеспечение оптимальной скорости химических реакций и высокого выхода продуктов. Поэтому специфические принципы химического производства связаны с **факторами, действующими на скорость химических реакций**:

- применение активных реагентов (например, в доменном процессе добавление пара к воздушно-кислородному дутью позволяет применить активный при высоких температурах восстановитель — водород);
- повышение концентрации реагирующих веществ (обогащение сырья, высокие давления газов, противоток для реакций, протекающих с большой скоростью, и прямоток для медленно протекающих, избыток одного из реагирующих веществ и др.);
- поддержание оптимальных температур за счёт усреднения состава, непрерывности процесса, с помощью теплообмена;
- создание оптимальной поверхности соприкосновения реагирующих веществ (измельчение крупных кусков и агломерация пылевидных материалов, использование насадок, распылителей и т. д.);
- применение катализаторов.

Соблюдение перечисленных научных принципов позволяет достичь максимальной экономической эффективности, интенсифицировать производство, обеспечить его высокую рентабельность.

**Химическое сырье.** Химическая технология изучает процессы производства продуктов из природного сырья. Что же является сырьём для химических производств?

**Сырьё — это природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции.**

**?** Вспомните, что является сырьём в производстве: аммиака, серной кислоты, уксусной кислоты, метанола.

Сырьё – основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции.

В химическом производстве на различных стадиях переработки можно выделить следующие материальные объекты: исходные вещества, или собственно сырьё, промежуточные продукты (полупродукты), побочные продукты, конечный целевой (готовый) продукт и отходы.

**Полупродуктом** называется сырьё, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Полупродукт, полученный на предыдущей стадии производства, может быть сырьём для последующей стадии, например в цепи превращений:

Каменный уголь → Обратный коксовый газ → Водород → Аммиак

**Побочным продуктом** называется вещество, образующееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного производства.

**Отходами производства** называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои качества.

Полупродукты, побочные продукты и отходы производства после предварительной обработки или без неё могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, оксид серы(IV)  $\text{SO}_2$  является побочным продуктом при выплавке цветных металлов и промежуточным – при производстве серной кислоты. Серная кислота, будучи готовым продуктом сернокислотного производства, служит сырьём для производства минеральных удобрений (простого суперфосфата).

Сырьё для химической промышленности служат продукты горно-рудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, чёрной и цветной металлургии.

**Основные понятия.** Химическая технология • Научные принципы производства • Сыре • Полупродукт • Побочный продукт производства • Отходы производства

#### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что изучает химическая технология?
- 2. Какие факторы важно учитывать при осуществлении синтезов в промышленных условиях?
- 3. Охарактеризуйте место химической промышленности среди других отраслей промышленности. Какую продукцию выпускает химическая промышленность? Приведите примеры.

- 4. Перечислите научные принципы, которые важно соблюдать при проектировании химического производства. Приведите примеры реализации этих принципов.
- \* 5. Составьте схему, иллюстрирующую классификацию сырья по различным признакам.

## § 62. Общие способы получения металлов. Металлургия

**?** Что такое металлургия, чёрная металлургия, цветная металлургия?

Что называют рудой?

Какие металлы встречаются в природе в самородном состоянии?

Какие соединения металлических элементов широко распространены в природе и пригодны для получения металлов из них? Приведите примеры.

Наряду с керамикой и древесиной металлы относятся к числу наиболее распространённых конструкционных материалов и используются человеком с глубокой древности. По своим масштабам производство металлов сопоставимо с производством таких промышленных продуктов, как цемент, целлюлоза, полимерные материалы.

Существует несколько вариантов *классификации металлов*. В основу промышленной классификации положен принцип, учитывающий сложившуюся структуру металлургической промышленности, распространение в природе и свойства металлов.

В соответствии с *промышленной классификацией* металлы подразделяют на *чёрные*, к которым относятся железо и его сплавы, марганец и хром, производство которых связано с производством чугуна и стали, и *цветные*. Термин «цветные металлы» употребляется условно, т. к. из всех металлов этой группы только золото и медь имеют ярко выраженную окраску.

**Металлические руды.** Сырьём в производстве металлов служат металлические руды. За исключением небольшого числа (платина, золото, серебро, иногда ртуть и медь) металлы находятся в природе в виде химических соединений, входящих в состав металлических руд.

**Металлическая руда** — горная порода, содержащая в своём составе один или несколько металлов в таких соединениях, количествах и концентрациях, из которых возможно и целесообразно их извлечение при современном уровне обогатительной и металлургической техники.

По числу содержащихся в руде металлов их делят на *монометаллические* (простые) и *полиметаллические* (комплексные).

К полиметаллическим относится большинство руд цветных металлов (медные, медно-никелевые и свинцово-медно-цинковые руды), содержащие

до 10–15 различных металлов. Полиметалличность большинства руд делает экономически необходимым их комплексное использование, т. е. организацию безотходных или малоотходных производств.

По форме нахождения металла руды делятся:

- на *самородные*, содержащие металлы в свободном состоянии (Me);
- *окисленные*, в которых металлы присутствуют в форме различных кислородных соединений (оксидов  $\text{MeO}_n$ , гидроксидов  $\text{Me(OH)}_n$ , солей многоосновных кислородных кислот);
- *сульфидные*, содержащие сульфиды (MeS) и полисульфиды ( $\text{MeS}_n$ ) металлов;
- *галогенидные*, в которых содержатся соли галогеноводородных кислот ( $\text{MeG}_n$ ).

Использование металлов в народном хозяйстве зависит не только от их специфических свойств, но и от разведанных запасов и доступности руд и возможности промышленного выделения металлов из их соединений в этих рудах. В земной коре содержание металлов весьма неравномерно. Наиболее распространены элементы, имеющие нечётные и малые номера в периодической таблице. В таблице 64 приведено содержание металлов в земной коре в порядке его убывания.

**Таблица 64. Содержание металлов в земной коре**

Металл	Содержание, %	Металл	Содержание, %
Алюминий	7,50	Вольфрам	$7 \cdot 10^{-3}$
Железо	4,70	Молибден	$1 \cdot 10^{-3}$
Кальций	3,40	Свинец	$8 \cdot 10^{-4}$
Натрий	2,64	Олово	$6 \cdot 10^{-4}$
Калий	2,40	Уран	$5 \cdot 10^{-4}$
Магний	1,94	Селен	$8 \cdot 10^{-5}$
Титан	0,58	Платина	$2 \cdot 10^{-5}$
Цинк	0,02	Серебро	$4 \cdot 10^{-6}$
Никель	0,018	Золото	$5 \cdot 10^{-7}$
Медь	0,01	Рений	$1 \cdot 10^{-7}$

Руды или образуют в земле естественные скопления (месторождения), или содержатся в очень небольших концентрациях в виде изоморфных примесей в основных минералах (рассеянные металлы).

Основную массу металлов извлекают из руд, содержащихся в земной коре (литосфере). Потенциальным источником металлов можно считать и воды Мирового океана, содержащие до 3,5 % растворённых солей.

**Металлургические процессы.** В основе производства металлов лежат **металлургические процессы** — технологические процессы извлечения металлов из руд и отходов производства. В общем случае металлургический процесс включает три последовательные стадии:

- подготовка руды — превращение её в состояние, обеспечивающее извлечение из руды металла;
- восстановление химического соединения, в виде которого металл содержится в руде, до свободного металла;
- вторичная обработка полученного металла.

**Подготовка руды** состоит из ряда механических и физико-химических операций, содержание которых зависит от состава руды и формы химического соединения металла в ней. К таким операциям относят измельчение или укрупнение, обогащение руды, а также превращение содержащего металл соединения в вещества, пригодные для восстановления. Необходимость последней операции связана с тем, что восстановлению подвергаются преимущественно оксиды, реже галогениды металлов, поэтому все остальные соединения (сульфиды, гидроксиды) должны быть переведены в них.

В соответствии с методом восстановления металлов технологические процессы подготовки руды подразделяются на *пиromеталлургические* и *гидрометаллургические*.

Пиromеталлургические процессы проводятся при высоких температурах с полным или частичным расплавлением руды. К ним относят:

- **обжиг** — процесс, проводимый при высокой (500–1200 °C) температуре в твёрдой фазе с целью изменения химического состава руды. Условия обжига зависят от состава руды и назначения процесса. Руды, содержащие сульфиды металлов, подвергаются окислительному обжигу до их оксидов; руды для последующего магнитного обогащения подвергаются восстановительному обжигу;
- **восстановительная плавка** — процесс восстановления оксидов металлов при температурах, обеспечивающих полное расплавление руды;
- **дистилляция** — процесс испарения перерабатываемого вещества с целью разделения его компонентов на основе их различной летучести.

Гидрометаллургические процессы проводятся в водных средах на границе раздела твёрдой и жидкой фаз.

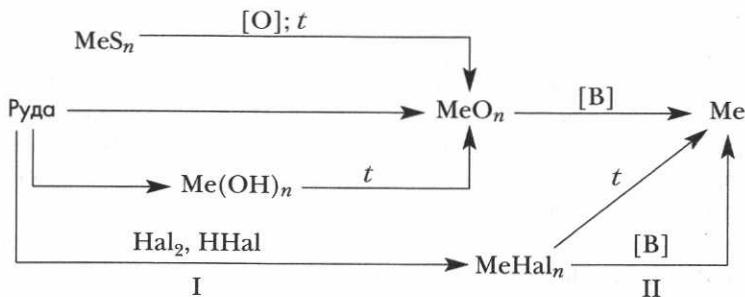
Наиболее распространённым гидрометаллургическим процессом является **выщелачивание** — процесс перевода в жидкую фазу (раствор) извлекаемых из руды соединений металлов при воздействии на неё растворителей. Выщелачивание может быть физическим процессом (растворитель — вода) или химическим процессом (растворитель — реагент, взаимодействующий с извлекаемым компонентом).

**Вторичная обработка** восстановленного металла проводится для его очистки, а также с целью перестройки кристаллической структуры металла, изменения его состава и свойств. К операциям вторичной обработки относятся очистка металла методами дистилляции, электролиза, электроплавкового пере-

плава и зонной плавки; получение сплавов, закалка, отжиг, отпуск, цементирование и др. Некоторые из них рассматриваются ниже.

На схеме 11 представлено производство металлов из руд (металлургический процесс).

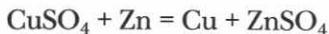
**Схема 11. Общая схема металлургического процесса**



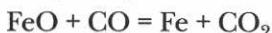
[O] – окислитель, [B] – восстановитель

**Процессы восстановления металлов из руд** различаются по природе восстановителя и по условиям восстановления. Различают следующие **методы восстановления**:

1. **Гидрометаллургическое восстановление** – восстановление химическими восстановителями из водных растворов, например:



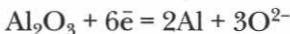
2. **Пирометаллургическое восстановление** – восстановление химическими восстановителями при высокой температуре из расплавов или твёрдой фазы, например:



3. **Электрогидрометаллургическое восстановление** – восстановление электрическим током из водных растворов, например:



4. **Электропирометаллургическое восстановление** – восстановление электрическим током при высокой температуре из расплавов, например:



Оба случая восстановления электрическим током представляют собой процессы электролиза в водных растворах или расплавах электролитов, при которых восстанавливаемый металл выделяется на катоде.

При восстановлении металлов из их соединений необходимо учитывать как принципиальную осуществимость этого процесса, так и полноту его протекания, от которой зависит экономичность процесса.

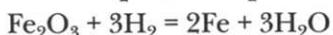
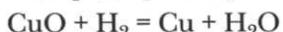


Вспомните, как оценить возможность осуществления процесса с точки зрения химической термодинамики.

Рассмотрим, какие восстановители могут быть использованы в металлургии.

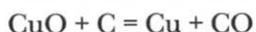
### 1. Восстановление водородом

Водород при нагревании восстанавливает многие металлы из их оксидов:



### 2. Восстановление углеродом — карботермия

Углерод (в виде кокса) является часто используемым восстановителем в металлургии. Привлекает его относительно низкая цена, что позволяет использовать его в многотоннажных производствах металлов:



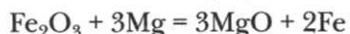
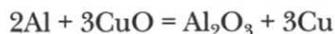
### 3. Восстановление оксидом углерода (II)

Оксид углерода (II) является одним из сильнейших восстановителей в металлургии:



### 4. Восстановление металлами — металлотермия

Некоторые активные металлы могут быть использованы для восстановления других металлов из их оксидов. Такой процесс называется **металлотермией**:



В качестве металлов-восстановителей наиболее часто используются алюминий (**алюмотермия**) и магний (**магнитермия**).

### 5. Электролиз расплавов

Единственным способом получения щелочных металлов является электролиз расплавов их солей:

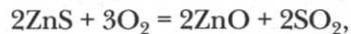


### 6. Термическая диссоциация галогенидов

Для получения менее активных металлов иногда используется термическая диссоциация галогенидов. Например:



Для извлечения металлов из сульфидных руд проводят окислительный обжиг сульфидов:



а затем восстанавливают металлы из соответствующих оксидов.

Для извлечения металлов из карбонатов сначала проводят термическое разложение карбонатов:



а затем опять-таки восстанавливают металлы из соответствующих оксидов.

## Основные понятия. Металлургия • Металлические руды

### Вопросы и задания

- ▲ 1. Что такое металлические руды?
- ▲ 2. По каким критериям классифицируют металлические руды? Приведите различные варианты классификации металлических руд.
- 3. На каких свойствах металлов основано их широкое применение?
- 4. Что определяет принципиальную возможность и полноту восстановления металлов из руд?
- 5. Укажите наиболее часто встречающиеся восстановители, используемые в металлургии. Каковы особенности каждого из этих восстановителей?
- 6. Выберите наиболее оптимальные способы получения следующих соединений:
  - а) цинка из сульфида цинка
  - б) железа из карбоната железа (II);
  - в) меди из карбоната гидроксомеди (II);
  - г) натрия из гидроксида натрия;
  - д) вольфрама из оксида вольфрама (VI).Процессы могут быть как одностадийными, так и состоять из нескольких стадий.
- 7. Какую массу чугуна с массовой долей железа 92 % можно получить из окатышей, которые производят в течение 30 дней установка мощностью 2500 т в сутки? Массовая доля  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в окатышах составляет 85 %.
- 8. Определите массу стали с массовой долей железа 99 %, которую теоретически можно получить методом прямого восстановления в электропечах из металлизированных окатышей массой 4000 т с массовой долей железа в сырье 72 %.

## § 63. Химическая технология синтеза аммиака



Из курса химии 9 класса повторите темы, касающиеся производства серной кислоты, промышленного синтеза аммиака, коксохимического производства, производства метанола и этанола, уксусной кислоты (§ 54, 57, 58, 86, 87).

Какие химические производства вы изучили в 9 и 10 классах?

Укажите области применения серной кислоты. Какие реакции лежат в основе производства серной кислоты?

Укажите области применения этанола и метанола. Какие реакции лежат в основе промышленного производства этих веществ?

В ходе изучения курсов неорганической и органической химии вы познакомились с некоторыми производствами важнейших веществ, широко используемых в промышленности. В 9 классе вы изучали аммиак и процессы, которые лежат в основе его производства, принципиальную схему производства, не знакомясь подробно с устройством аппаратов и самим производственным процессом. Рассмотрим более подробно химическую технологию синтеза аммиака.

Аммиак применяется для получения азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ , ценного удобрения — мочевины  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , для получения соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) по аммиачному методу, для синтеза азотсодержащих органических веществ. Аммиак применяется как хладагент в холодильниках (он легко сжижается, а затем испаряется с поглощением большого количества теплоты). В медицине используется 10-%-й раствор  $\text{NH}_3$  — нашатырный спирт.

**?** Почему перед человечеством чрезвычайно остро стоит проблема синтеза соединений азота?

При помощи каких химических реакций можно получить азотные соединения, исходя из молекулярного азота?

Вы помните, что в электрической дуге азот реагирует с кислородом:



В первую очередь заслуживает внимания реакция азота с кислородом. Сырьем является воздух. Именно этот способ фиксации азота был реализован в промышленности в первом десятилетии XX в.

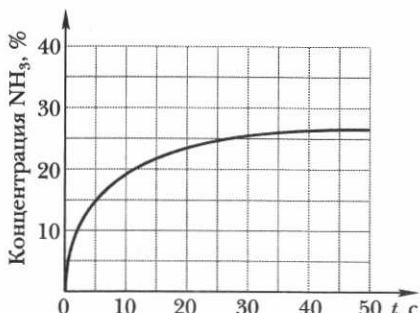
Другим способом связывания азота является синтез аммиака. Синтез аммиака — обратимая реакция; равновесие при атмосферном давлении и повышенной температуре почти полностью смещено в сторону азота и водорода. Реакция каталитическая, катализатором служит металлическое железо:



Многочисленные исследования были проведены в период разработки промышленного способа синтеза аммиака в поисках активных катализаторов. Были испытаны тысячи веществ. В результате этих работ выяснилось, что железо оказалось наиболее подходящим и для синтеза аммиака. Обычно используется не чистое железо (оно быстро теряет активность), а **активированное**: железный катализатор сохраняет активность в течение нескольких лет, если в нём содержатся в незначительном количестве такие добавки, как оксид алюминия и оксид калия.



Как называют добавки к катализаторам, которые повышают их активность и стабильность?



**Рис. 70.** Зависимость производительности катализатора от продолжительности контакта с азотоводородной смесью

■ При участии наиболее активных катализаторов скорость синтеза становится заметной лишь при температурах не ниже 300 °C. В соответствии с законом действующих масс скорость реакции падает с уменьшением концентраций исходных веществ: концентрация аммиака по мере осуществления реакции увеличивается сначала очень быстро, затем медленнее, а при приближении к равновесию — очень медленно (рис. 70). По диаграмме содержание аммиака в газовой смеси через первые 10 с от начала реакции равно приблизительно 19%. Для достижения равновесия необходимо около 40 с, т. е. за следующие 30 с оно повышается только на 7,5%.

Кратко реакцию синтеза аммиака можно охарактеризовать как экзотермическую, обратимую, гетерогенно-катализитическую.

**Оптимальные условия промышленного синтеза аммиака.** Рассматривая оптимальные условия синтеза, обратим внимание на трудность получения высокого выхода продукта. При этом азотоводородная смесь дорога, и, следовательно, её нужно использовать полнее. Существует два пути оптимизации синтеза аммиака.

**Проблема.** Укажите, в каком направлении нужно менять температуру и давление для смещения равновесия в сторону образования аммиака (табл. 65).

Повышение давления смещает равновесие в сторону образования аммиака. Можно вести процесс при высоком давлении, близком к 300 МПа. Это связано с конструированием аппаратуры, стойкой при очень высоком давлении и довольно высокой температуре. К тому же водород, азот и аммиак взаимо-

**Таблица 65. Равновесные концентрации аммиака в стехиометрической смеси азота и водорода**

Температура, °C	Процент по объёму при давлении, МПа					
	0,0981	9,81	19,62	98,1	196,2	343,4
400	0,4	25,12	47,00	79,82	93,07	97,73
450	0,22	16,43	35,82	69,69	89,83	97,18
500	0,12	10,61	26,44	57,47	—	—
550	0,08	6,82	19,13	41,16	—	—

действуют при этих условиях со сталью. Расход энергии на сжатие газов растет с повышением давления и остается довольно высоким.

Можно не добиваться высокого выхода аммиака за один проход газовой смеси через слой катализатора, а при невысоком давлении выделить из газовой смеси образовавшийся аммиак и вернуть непрореагированную азотоводородную смесь обратно в реакционный аппарат, т. е. вести процесс с циркуляцией азотоводородной смеси в замкнутом цикле.

Оптимальным является давление, близкое к 20 МПа (на большинстве современных установок синтез проводится при давлениях 15, 30 или 50 МПа). По сравнению с установками, работающими под более высоким давлением, на этих установках меньше расход энергии на сжатие газа, дешевле аппаратура, а значит, дешевле и продукт.

Экономические расчеты показывают, какая степень превращения является оптимальной при прочих данных условиях. Содержание аммиака в газовой смеси после реактора поддерживают на уровне 15–20 % по объему.

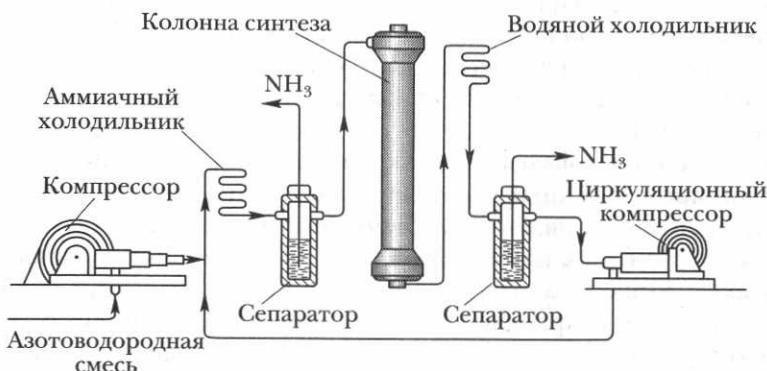
На современных установках аммиак выделяют охлаждением газа последовательно в водяных и аммиачных холодильниках. Затем в сепараторе жидкий аммиак отделяют от газа и направляют в сборники. Азотоводородную смесь возвращают в колонну синтеза, для чего её нужно дополнительное сжать.

Каков же оптимальный состав азотоводородной смеси? Отношение азота к водороду целесообразно поддерживать в соотношении, близком по объему к стехиометрическому (1 : 3). Газовую смесь тщательно очищают от ядовитых для катализатора веществ: в газе не должно быть соединений серы; содержание кислорода и кислородных соединений допускается в очень малых концентрациях. Исходные вещества – азот и водород – всегда содержат немного примесей (argon, метан и др.). Эти вещества не отравляют катализатор (они инертны в данном процессе), но при циркуляции смеси они постепенно накапливаются в цикле. Чтобы поддерживать их концентрацию на определенном уровне, приходится часть газовой смеси выпускать из цикла, вследствие чего выход продукта понижается. На заводах степень использования азотоводородной смеси достигает 96–98 %.

**Выбор катализатора.** Катализатор должен быть активным, долговечным, дешёвым. К настоящему времени испытаны десятки тысяч катализаторов, но наиболее удовлетворяющим современным требованиям считается железо, активированное добавками. Оно отвечает всем трём указанным выше требованиям. Однако исследования продолжаются. Большое внимание привлекает проблема получения катализаторов, активных при более низких температурах.

**Выбор оптимальной температуры.** Вы знаете, что оптимальным для обратимых экзотермических реакций является режим, при котором температура в ходе реакции понижается по мере повышения концентрации продукта реакции. Учитывая термостойкость и активность железного катализатора, можно постепенно понижать температуру с 550 до 450 °C при теплообмене с поступающим газом.

**Оптимальная схема синтеза аммиака и устройство реактора.** Азотоводородную смесь стехиометрического состава, свободную от ядов, с минимальным содержанием инертных веществ сжимают в турбокомпрессоре. Выходящую из реактора газовую смесь охлаждают последовательно в водяном и аммиачном холодильниках. Жидкий аммиак отделяют в сепараторах, а непрореагировавшую азотоводородную смесь дожимают в циркуляционном компрессоре и вместе со свежим газом направляют в реактор — колонну синтеза аммиака (рис. 71).



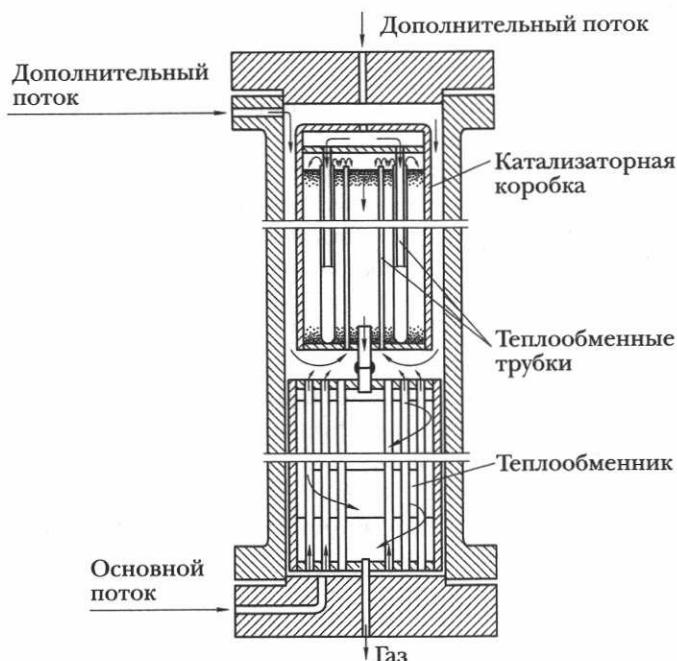
**Рис. 71.** Схема синтеза аммиака при давлении 30 МПа

В колонне азотоводородную смесь необходимо нагреть до температуры, при которой начинается каталитическая реакция, и пропустить через слой железного катализатора (размер его частиц 5–6 мм в поперечнике). В ходе реакции избыточное тепло отводят и возможно полнее утилизируют теплоту реакции. Поэтому в колонне нужно разместить катализатор, теплообменники для подогрева газа и регулирования температуры катализатора, трубы паро-вого котла.

■ Рассмотрим особенности аппарата, в котором проводят реакцию при высоком давлении и температуре до 550 °C. Реакционные аппараты для синтеза аммиака представляют собой цилиндры с толщиной стенок корпуса около 25 см, диаметром до 2,1 м, высотой до 24 м. Стенки аппарата подвергаются изнутри давлению до 30 МН/м<sup>2</sup>, действию реагентов на углерод и другие вещества, входящие в состав сталей. Водород диффундирует через сталь при повышенных температурах и давлениях. Корпуса колонн для синтеза аммиака изготавливают из хромомолибденовых, хромоникелевых с добавкой титана и других легированных сталей.

Катализаторную коробку и теплообменник размещают внутри колонны синтеза аммиака так, чтобы между их стенками и корпусом колонны оставалось свободное пространство (рис. 72).

Азотоводородная смесь, имеющая температуру, близкую к обычной, поступает в колонну сверху и сначала проходит через эту щель. Благодаря непрерывному току газа корпус колонны нагревается внутри только до 60–80 °C, хотя температура катали-



**Рис. 72.** Колонна синтеза аммиака

затора доходит до 550 °С. Подогретая в теплообменнике азотоводородная смесь нагревается в теплообменных трубках, помещённых в слое катализатора, благодаря чему одновременно поддерживается оптимальный температурный режим. Из колонны газ выходит с температурой около 200 °С. Для более полного использования теплоты реакции в контактной зоне размещают трубы, по которым движется вода, превращающаяся в водяной пар.

Современные колонны синтеза выпускают до 1500 т аммиака в сутки – более 0,5 млн т аммиака в год, благодаря чему достигается очень большая экономия металла, удешевляется строительство, резко понижаются трудовые затраты.

Сырьё для синтеза аммиака – азот – получают из воздуха двумя способами: химическим и физическим. Сущность химического способа сводится к связыванию кислорода и осуществляется на заводах, производящих водород из метана.

Физический способ получения азота состоит из двух основных стадий. Первая – глубокое охлаждение воздуха до температуры, при которой он сжижается. Вторая – разделение жидкого воздуха ректификацией. Целесообразно наряду с азотом использовать также кислород и инертные газы.

**Основные понятия.** Синтез аммиака • Условия синтеза • Схема синтеза

### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Почему при разрыве корпуса колонны синтеза происходили взрывы газовой смеси?
- 2. Вычислите, какое количество азота и водорода практически расходуется для производства 1 т аммиака.
- 3. Какие общие закономерности экзотермических, обратимых, гетерогенно-катализитических реакций используют при выборе оптимальных условий управления промышленным синтезом аммиака?
- 4. Сформулируйте общие принципы управления обратимыми реакциями с неблагоприятным положением равновесия при решении следующих задач:
  - а) получение высокого выхода продукта реакции;
  - б) использование специфического для циркуляционных схем способа увеличения производительности реакторов и катализатора;
  - в) подбор оптимального состава газовой смеси.
- \* 5. Укажите перспективы совершенствования промышленного синтеза аммиака. (Можно наметить три предложения, относящиеся к проблеме катализа.)

### **Новые вещества и материалы**

(Дополнительный материал к главе 13)

В последние десятилетия появилось множество материалов с полезными свойствами. Среди новых материалов, которые вошли в нашу жизнь, можно назвать **полиуретан**.

В настоящее время к полиуретанам относят обширный класс полимеров, зачастую сильно отличающихся строением цепи и свойствами, но неизменно содержащих урета-новые группы  $-\text{NHCOO}-$ .

Полиуретан является неплавкой термореактивной пластмассой с ярко выраженной ячеистой структурой. Только 3% от его объёма занимает твёрдый материал, образующий каркас из рёбер и стенок. Эта кристаллическая структура придаёт материалу механическую прочность. Остальные 97% объёма занимают полости и поры, заполненные газом фторхлорметаном с чрезвычайно низкой теплопроводностью, причём доля замкнутых пор достигает 90–95%.

Полиуретаны являются универсальным материалом: на их основе производят эластичные, полужёсткие и жёсткие материалы. Полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием, литьем, заливкой. На их основе получают все известные типы материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, в виде плит, листов, блоков, профилей, волокон, плёнок. Изделия и конструкции на основе полиуретанов используют во всех без исключения отраслях промышленности (рис. 73).

Полиуретановые эластомеры характеризуются высокими значениями прочности, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях,

а также озоно- и радиационностойкостью. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры, из которых изготавливают как крупногабаритные изделия, так и изделия средних размеров: массивные шины для внутривоздушного транспорта, надежность которых в 6–7 раз больше, чем шин из углеводородных каучуков; детали устройств для транспортирования абразивного шлама, флотационных установок, гидроцикла и трубопроводов, применяемых в горнодобывающей промышленности. Тонкими листами полиуретановых эластомеров покрывают лопасти вертолётов, что надежно защищает детали от абразивного износа и повышает срок их эксплуатации более чем в два раза. Из них изготавливают конвейерные ленты, рукава, разнообразные уплотнительные детали, которые применяют в угледобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, детали машин, валики для текстильной и бумажной промышленности, уплотнения гидравлических устройств шахтных крепей и маслонеопневматических амортизаторов железнодорожного транспорта. Наиболее широко эти полимеры применяются в автомобилестроении. Из них изготавливают подшипники скольжения рулевого механизма, элементы для передней подвески, вкладыши рулевых тяг, самосмазывающиеся уплотнения, топливостойкие клапаны, маслостойкие детали, рычаги переключения передач. В обувной промышленности полиуретановые эластомеры используют для изготовления сравнительно дешёвых и износостойких подошв, а также применяют в качестве искусственной кожи.

**Пенополиуретаны.** Процесс образования пенополиуретанов гораздо сложнее, чем процессы, протекающие при получении невспененных полиуретанов, поскольку здесь приходится сталкиваться с явлениями, характерными для коллоидных систем. Для улучшения пенообразования к системе обычно добавляют воду, за счёт реакции которой с изоцианатом выделяется углекислый газ, необходимый для вспенивания.

Основными потребителями эластичных пенополиуретанов являются мебельная промышленность, автомобилестроение и обувная промышленность. Жёсткие пенополиуретаны являются одними из наиболее распространённых строительных материалов. Эти лёгкие, но достаточно прочные пенопласти обладают очень низкой теплопроводностью, малой паропроницаемостью, высокой адгезией к металлу, штукатурке и древесине. Их также используют для изоляции холодильных камер, утепления жилых зданий, теплоизоляции трубопроводов, промышленных и административных зданий, в качестве связующих для изготовления древесностружечных плит взамен мочевиноформальдегидных смол.

Ещё одним примером перспективных и сравнительно новых материалов, используемых в промышленности, являются углеродопласти (карбопласти, углепластики) — пластмассы, содержащие в качестве упрочняющего наполнителя углеродные волокна (в виде жгутов, матов, рубленых волокон). Карбопласти — прочные, жёсткие, термически и химически устойчивые электро- и теплопроводные материалы с небольшой плотностью и низкими коэффициентами линейного расширения и трения. Из углеродопластов изготавливают детали летательных аппаратов, судов, автомобилей, спортивный инвентарь и др.



Рис. 73. Изделие из полиуретана (подошва)

## **Выводы**

- 1.** Наука о способах и процессах производства продуктов из природного сырья – химическая технология.
- 2.** Химико-технологическая система – совокупность всех процессов и средств для их проведения с целью получения продукта заданного качества и в требуемом количестве.
- 3.** Общими принципами научной организации химического производства являются: электрификация, механизация и автоматизация производственных процессов; непрерывность (поточность) производства; комплексное и полное использование сырьевых и энергетических ресурсов; интенсификация производства; стандартизация всех видов продукции; специализация и кооперирование производства; охрана труда и окружающей природы. Специфические принципы химического производства обусловлены его особенностями, связанными с закономерностями осуществления химических процессов. К ним относят: применение активных реагентов; повышение концентрации реагирующих веществ; поддержание оптимальных температур за счёт усреднения состава, непрерывности процесса, с помощью теплообмена; создание оптимальной поверхности соприкосновения реагирующих веществ; применение катализаторов.
- 4.** Сырьё – природные материалы, используемые в производстве промышленной продукции. Полупродукт – сырьё, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потреблённое в качестве готового целевого продукта. Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утративших свои качества.
- 5.** Металлическая руда – горная порода, содержащая в своём составе один или несколько металлов в таких соединениях, количествах и концентрациях, из которых возможно и целесообразно их извлечение при современном уровне обогатительной и металлургической техники.
- 6.** В основе производства металлов лежат различные металлургические процессы.

## Глава 14

# Экологические проблемы химии

Научно-технический прогресс, социальные и экономические реалии, химическая и экологическая безграмотность значительной части населения и потребительское отношение к природе привели к тому, что равновесие между природой и обществом оказалось нарушенным. В настоящее время мы живём в эпоху глобального экологического кризиса. Проявлениями этого кризиса служат: опасное загрязнение окружающей среды, истощение природных ресурсов, исчезновение многих видов растений и животных, ухудшение здоровья и распространение опасных заболеваний среди людей. Поэтому каждому человеку необходимы знания основ экологии, в том числе химической, чтобы обеспечить безопасность жизнедеятельности, и правильного поведения в окружающей среде.

## § 64. Экологические проблемы химических производств



Что такое химическая экология и какие проблемы она решает?

Какую роль играет химико-экономический мониторинг в улучшении состояния окружающей среды?

Приведите примеры наиболее негативных последствий химического загрязнения биосфера.

Глобальные экологические проблемы — это истощение озонового слоя, усиление парникового эффекта и связанное с ними потепление климата Земли. Стали более интенсивными губительные для жизни кислотные дожди, деградация плодоносных земель, белковый голод и дефицит энергетических ресурсов. Все эти и другие жизненно важные для человека и биосфера проблемы возникли при активной, но неразумной хозяйственной деятельности самого человека, нарушившей равновесие в природе. Однако эти проблемы ещё потенциально разрешимы при условии изменения отношения человека к природе.

■ Острота современной экологической ситуации обусловила необходимость формирования нового глобального экологического мышления и экологической культуры. Существовавший до недавнего времени подход к использованию природы отражал следующие принципы: мир создан для человека; всё для человека; ценность природы измывается пользой её для человека; потребительский подход к использованию природы, её неразумная эксплуатация: «Не ждать милости от природы, взять их у неё — наша задача». В настоящее время развивается **планетарная концепция экологического мышления**. Принципы, лежащие в её основе, противоположны традиционным утверждениям: чело-

век — только часть природы; уникальность и самоценность любой жизни; универсальная ценность природы и культуры; согласование потребностей человека с возможностями природы, с мерой её устойчивости (целесообразное природопользование, охрана природы).

Большой вред окружающей среде наносит возрастающее действие различных загрязнений. По своей природе загрязнения разделяют на физические, химические, биологические. В зависимости от источников загрязнений они могут быть естественными и антропогенными, вызванными человеческой деятельностью в окружающей среде. Степень их воздействия на живые организмы зависит от токсичности и устойчивости загрязнителей.

■ **Физические загрязнения:** электромагнитные, радиоактивные, шумовые, тепловые.

**Химические загрязнения:** отходы и выбросы химических производств, бытовые отходы, вещества-загрязнители (поллютанты) и др.

**Биологические загрязнения:** загрязнение окружающей среды живыми организмами (бактериями, микробами, насекомыми, растениями и др.) и продуктами их жизнедеятельности, сельскохозяйственные отходы.

**Естественные загрязнения** вызываются природными процессами (стихийные бедствия, естественные геологические процессы — выветривания горных пород, геохимические круговороты веществ и др.).

**Антропогенные загрязнения** являются результатом человеческой деятельности (энергетика, транспорт, химическое, металлургическое, нефтеперерабатывающее и другое производство, сельское хозяйство, коммунально-бытовые комплексы, потребительское отношение отдельных людей к природе и т. д.).

Итак, основной причиной загрязнения окружающей среды является антропологический фактор — активная, но не всегда целесообразная деятельность человека. В настоящее время в процесс производства вовлечена практически вся биосфера. Параллельно с научно-техническим прогрессом возрастает интенсивное использование природных ресурсов (лесов, угля, нефти, газа, воды, полезных ископаемых и др.). При этом нерациональное природопользование ведёт к загрязнению окружающей среды, истощению ресурсов, эрозии почвы.

Окружающую среду активно загрязняют отходы, выбросы и продукты химических производств.

**Задание.** Вспомните, как классифицируют отходы и каково их воздействие на окружающую среду (см. учебник химии для 10 класса, § 64).

■ Потенциальная опасность их воздействия на окружающую среду увеличивается значительно быстрее, чем рост объёмов продуктов производства. В существующих химико-технологических процессах очень высоким является уровень отходов многих химических производств: до 98–99 % используемого сырья — отходы и только

1–2 % его превращается в продукт. Ещё недостаточно внедряется технология малоотходных производств, а безотходных пока практически нет. Это увеличивает объём не только отходов, но и производственных выбросов в атмосферу и водоёмы. Помимо производственных отходов большой ущерб наносят увеличивающиеся объёмы бытовых отходов.

Существуют разные источники химических загрязнителей окружающей среды: источники металлических токсикантов (Hg, Pb и др.) и неметаллических загрязнителей воздуха ( $\text{NO}_2$  и другие оксиды азота,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и прочие вещества, выбрасываемые сернокислотными и металлургическими заводами), процессы сжигания природного газа и т. д. К загрязнителям окружающей среды относятся многие продукты химических производств: хлорорганические соединения (ДДТ и др.), фосфороганические (карбофос, хлорофос и др.), поверхностно-активные вещества, фенол, неорганические соединения ртути и т. д.

Атомная энергетика загрязняет окружающую среду радиоактивными изотопами (радионуклидами), являющимися источником опасного для жизни ионизирующего излучения. При этом нормально работающие АЭС дают прибавку к общему радиационному фону лишь 0,01 %, в то время как теплоэнергетика даёт основную массу загрязнителей и является экологически более неблагополучной. Ещё более чистыми являются аккумуляторы солнечной энергии и ветровые микроэлектростанции, но они не могут удовлетворить потребности в электроэнергии.

Причины производственного загрязнения окружающей среды кроются и в том, что ряд химических производств использует уже морально устаревшие технологии. В их работе не всегда соблюдаются допустимые технологические режимы и предельно допустимые концентрации выбросов, неэффективно работают очистные сооружения. Часто непродуманным и нерентабельным является размещение производств и использование сырья и энергии. Главный источник разрушительных для природы процессов – экстенсивный путь развития производств, технократическое мышление людей.

Итак, *экологические проблемы, обусловленные химическими производствами*, можно разделить на три группы:

- загрязнение окружающей среды из-за несовершенства технологий и оборудования, несоблюдения режимов химико-технологических процессов и связанных с этим отходов, аварий, выбросов;
- загрязняющее воздействие продуктов производства при их транспортировке и производственном и бытовом использовании;
- проблема утилизации промышленных и бытовых отходов.

Вместе с тем *важно обратить внимание* на то, что химическая природа возникновения многих экологических проблем, широкое участие химии в разных областях жизни часто делают её в глазах людей главной виновницей загрязнения окружающей среды и ухудшения здоровья населения, вызывая боязнь ко всему химическому (хемофобию) и убеждённость многих людей, что химия – основной источник экологических бед.

*Основными загрязнителями являются не химические производства, а промышленные предприятия в целом, энергетика, транспорт (выхлопные газы, продукты нефтепереработки), сельское хозяйство и т. д.*

■ Например, главными источниками загрязнения атмосферного воздуха и почвы являются предприятия энергетики, которые дают 25% всех выбросов. Высокий выход загрязнения (больший, чем химия) дают энергетические комплексы, особенно ТЭЦ, — 28,8% загрязнителей; металлургия — 26,2%; нефтяная и газовая промышленность — 7,1%. Серьёзный урон окружающей среде, особенно почве и гидросфере, наносят скотоводческие фермы, сточные воды разных производственных предприятий и бытовые стоки.

Обвиняя химию и химические производства и их продукты в загрязнении окружающей среды, люди забывают о *двойственной роли химии и химической промышленности*. С одной стороны, химические производства загрязняют окружающую среду своими отходами, выбросами, опасными продуктами производства. С другой стороны, наука и химическая промышленность, используя уникальную возможность синтезировать вещества, не существующие в природе, создают средства защиты окружающей среды и здоровья человека, средства утилизации отходов, решают проблемы вторичной переработки бытовых отходов, замены опасных, но важных (для промышленности, медицины, сельского хозяйства и других отраслей) веществ более безопасными.

Серьёзной проблемой в предупреждении загрязнений окружающей среды, решаемой химией, является *утилизация отходов*. При быстром накоплении твёрдых отходов пока только небольшая их часть поступает на вторичную переработку (бумага, металлом и др.). При этом большинство отходов одного производства используется как сырьё в производстве других продуктов. Примером такого комплексного использования сырья в системе «отходы — сырьё» может служить кооперирование metallurgических, сернокислотных и газоперерабатывающих производств.

**Задание.** Приведите примеры комплексного использования сырья и отходов.

Другой проблемой предупреждения загрязнения окружающей среды, решаемой химией, является *создание малоотходных и безотходных технологий*.

■ Примером может служить новая малоотходная технология производства аммиака на химическом заводе в г. Великий Новгород. Приведём другие примеры. Крупнейшими источниками загрязнения окружающей среды алкадиенами являются производства синтетического каучука, резины и изделий из них. Для уменьшения последствий загрязнения окружающей среды продуктами и отходами этих производств используются: а) рациональная схема размещения этих химических производств на близком друг от друга расстоянии; б) замкнутый цикл безотходных производств, где на входе — химическое сырьё (природные и попутные нефтяные газы, нефть, минеральные соединения), а на выходе — топливо, шины, масла, битум, асфальт и другие продукты. В области атомной энергетики и в производстве горючего для

космических аппаратов осуществляется переход на более экологически чистые водородные технологии.

Третьей важной проблемой химической технологии в области уменьшения загрязняющего воздействия промышленных производств на окружающую среду является **создание новых безопасных продуктов**, заменяющих экологически вредные.

■ Примером практического решения этой проблемы является создание новых высокомолекулярных соединений, не загрязняющих окружающую среду. Например, замена поливинилхлорида, используемого для производства упаковок пищевых продуктов, которые плохо разрушаются под воздействием факторов окружающей среды, на полиметилметакрилат, отходы которого утилизируются почвенными микроорганизмами. Создаются также и другие полимерные материалы со специальными добавками, которые легко разрушаются под действием тепла, света или бактерий.

Разнообразные химические воздействия на атмосферу, стратосферу, гидросферу и литосферу Земли неизбежно ведут к необходимости решения проблемы защиты окружающей среды. Важной проблемой защиты окружающей среды от вредных воздействий является соблюдение **экологического мониторинга**. Его основная задача — отслеживание состояния окружающей среды и комплексный экологический контроль над содержанием веществ-загрязнителей.

■ Мониторинг является составной частью программы «Наблюдение за планетой», принятой ООН. Система мониторинга предоставляет информацию для правильного ответа на вопрос, где и что предпринимать в первую очередь. Для осуществления контроля за состоянием окружающей среды вводятся предельные величины и методы оценки допустимых норм, ограничивающих вредное воздействие поллютантов на окружающую среду и здоровье человека.

Основными показателями экологической диагностики с помощью мониторинга являются: **ПДК** — предельно допустимая концентрация, **ПДВ** — предельно допустимые выбросы, **ПДЭН** — предельно допустимые экологические нагрузки. На практике используются и другие показатели: **ПДД** — предельно допустимая доза, **ПДОК** — предельно допустимое остаточное количество и др. Учитывая эти показатели экологической диагностики, разрабатываются и вводятся ГОСТы и другие нормативные документы, ограничивающие и контролирующие уровень нагрузки поллютантов. На основе токсикологических характеристик разработана классификация поллютантов и установлены требования к их производству и применению. По вредности (токсичности) поллютанты разделяют на 4 класса: 1-й класс — **чрезвычайно опасные вещества** (неорганические соединения кадмия, ртути, свинца и др.); 2-й класс — **высокоопасные вещества** (хлор, сероводород, фенол и др.); 3-й класс — **умеренно опасные вещества** (диоксид азота, метиламин и др.); в 4-й класс входят **малоопасные вещества**.

Программа защиты окружающей среды предусматривает также обязательное международное сотрудничество в области экологических проблем, выработку программ по защите природы и соблюдение их требований.

■ Загрязнение окружающей среды волнует всё население Земли больше многих других проблем. Активные дискуссии на эту тему имели место ещё в 70–80 гг. (экологическое десятилетие). Конференция ООН по проблемам окружающей среды (Стокгольм, 1972) обобщила огромный материал динамики локальных, региональных и глобальных проблем взаимодействия человека, общества и природы, послужила основой разработки системы мероприятий по их решению. Эти задачи были поставлены перед Международной комиссией ООН (1987), которая предложила **основные положения концепции устойчивого развития социума**. Ведущая экологическая идея — разрешено то, что не нарушает природного равновесия. Большая роль в реализации модели устойчивого развития отведена образованию. Огромную роль в создании мировой экологической программы сыграла Конференция ООН по окружающей среде и её устойчивому развитию (Рио-де-Жанейро, 1992), где была принята программа «Повестка дня на XXI век», определившая дальнейшую деятельность мирового сообщества и отдельных стран по выработке национальных стратегий устойчивого развития, важным механизмом которого было признано образование и экологическая культура поведения.

Учитывая изложенный выше материал, обобщим основные направления защиты окружающей среды от химических воздействий (табл. 66).

**Таблица 66. Основные направления защиты окружающей среды от химического загрязнения**

Предупреждение образования отходов	Обезвреживание образующихся отходов	Нейтрализация загрязнителей в окружающей среде	Мониторинг окружающей среды
Применение безотходных и малоотходных технологий. Переход на экологически чистые источники энергии и безвредные сырье и продукты производства. Задача металлов от коррозии	Очистка сточных вод и газовых выбросов. Повторная переработка и использование отходов в качестве сырья и полезных материалов. Захоронение отходов	Устранение нефтяных пятен в почве и водоёмах. Известкование почвы и воды, гипсование почвы	Система стандартов (ПДК, ПДВ, ПДОК, ПДЭН). Химическая диагностика. Наблюдения за изменениями окружающей среды. Участие в международных программах по охране окружающей среды и выполнение системы природоохранных мер

## **Основные понятия.** Источники и виды химических загрязнений

- Проблемы сохранения окружающей среды

### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Какое влияние оказывают химические производства на окружающую среду? Приведите примеры.
- ▲ 2. Какова роль химической науки и производства в создании и разрешении экологических проблем? Приведите примеры.
- ▲ 3. Что такое экологический мониторинг и каковы его задачи?
- 4. К какой группе загрязнений окружающей среды вы отнесёте: поверхностно-активные вещества, попадающие в городскую канализацию при использовании синтетических моющих средств; сернистый газ, выделяющийся с продуктами сжигания угля; удобрения и пестициды, смываемые с полей в водоёмы?
- 5. Рассчитайте массу диоксида азота в  $1\text{ м}^3$  воздуха, если в классе размером  $10 \times 5 \times 3\text{ м}$  без соблюдения техники безопасности проведена реакция  $10\text{ г}$  меди с избытком концентрированной азотной кислоты (допустите, что выход  $\text{NO}_2$  составил 100 %). Будет ли превышена в результате опыта предельно допустимая концентрация (ПДК)  $\text{NO}_2$ , которая составляет  $0,8 \cdot 10^{-4}\text{ г}/\text{м}^3$ ?
- \* 6. Используя любые средства информации, определите наиболее распространённые источники выделения оксида серы (IV) и оксида азота (IV) в окружающую среду. Представьте свои результаты в форме схемы-конспекта.

## **§ 65. Химико-экологические проблемы и охрана атмосферы, стратосферы, гидросферы и литосферы**



Что изучает химическая экология и каковы объекты её познания?

Что собой представляет биосфера и каковы её основные компоненты?

Каковы основные источники химического загрязнения биосферы и её компонентов?

Мы живём в биосфере Земли. **Биосфера** – особая оболочка Земли, представляющая собой совокупность живых организмов, её образующих. Она тесно связана с атмосферой, гидросферой и литосферой. Эту взаимосвязь живой и неживой природы, биогеохимическое содержание в понятии биосфера установил великий русский учёный В.И. Вернадский.

**Биосфера – это среда обитания, распространения и взаимодействия живых существ с неживой природой и между собой.**

■ Основная масса живых организмов сосредоточена в тонком слое поверхности Земли (0,001 % её радиуса), образуя живую плёнку на поверхности разделов: литосфера — атмосфера, литосфера — гидросфера и гидросфера — атмосфера.

Основную роль на этих поверхностях раздела и в самой биосфере играют химические элементы: H, C, N, O, S, P, F, Cl, Al, Si. Первые пять элементов — **органогены**.

Биосфера не только среда, но одновременно и продукт жизни. Это подтверждает взаимосвязь живого и неживого в биосфере. Рассмотрение экологических проблем требует интеграции научных знаний химии и биологии, геофизики, географии, социологии и других дисциплин.

Химия не остается безучастной к биосфере. Продуктами химических производств и другой антропогенной деятельности загрязняются и очищаются разные её компоненты (атмосфера, литосфера и гидросфера). Большое влияние на их химическое загрязнение оказывают природные явления, в том числе и круговорот веществ в природе. Познанием и решением этих проблем занимается **химическая экология**.

**?** Какие объекты исследования химической экологии вам известны?

*Проблемы химической экологии* непосредственно связаны с производственной деятельностью человека. Затраты на переработку и обезвреживание отходов составляют 8–10 % от стоимости производства основной продукции и неуклонно возрастают.

*Химическая экология изучает:* характер последствий химического воздействия на окружающую среду; химические механизмы взаимодействия различных компонентов биосферы; степень влияния отдельных видов антропогенного воздействия на живую природу в целях установления допустимых уровней нагрузки по этим видам; химические механизмы трансформаций антропогенных загрязнений в биосфере; способы и средства улучшения состояния окружающей среды.

Рассмотрим химико-экологические проблемы биосферы (атмосферы, стратосферы, литосферы и гидросферы) и способы их оптимального решения.

**Химико-экологические проблемы и охрана атмосферы.** Атмосфера — это газовая оболочка, окружающая Землю, — «лёгкие» нашей планеты. Её нижний слой (до высоты 8–12 км), где в основном формируется климат Земли, называется *тропосферой*. Мы живём на дне воздушного океана (в тропосфере), масса которого составляет приблизительно  $5,15 \cdot 10^{15}$  тонн. Воздух — это многокомпонентная система.

*Постоянные компоненты воздуха* — азот (78,1 %), кислород (20,9 %), аргон (0,93 %), а также CO<sub>2</sub> (0,03 %) и некоторые другие газы, содержание которых очень мало и составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  % (неон, гелий, метан и продукты его неполного окисления, криптон).

**Проблема.** Как объяснить постоянство состава основных компонентов воздуха и как поддерживается это постоянство? В чём значение такого переменного компонента воздуха, как водяной пар?

■ К переменным компонентам воздуха относятся водяной пар и следы некоторых веществ (оzone, вещества биологического и геохимического происхождения, токсичные и ядовитые вещества — продукты антропогенного происхождения). Водяной пар является важной составляющей воздуха. Распределение пара в приземном слое воздуха зависит от времени года, климата, высоты и географического положения местности.

**Атмосфера способна к самоочищению и самовосстановлению.** Вещества, поступающие в атмосферу естественным путём (продукты жизнедеятельности бактерий и водорослей, вулканические извержения и др.), выводятся из неё благодаря динамическому равновесию в биосфере. Газообразные промышленные и другие антропогенные выбросы, приводящие к сверхнормативному поступлению в атмосферу газов, ведут к нарушению динамического равновесия, к возникновению экологических проблем.

**Основными источниками загрязнения атмосферы являются:**

- производства по выработке электроэнергии и ТЭЦ, основанные на сжигании угля, природного газа, нефти;
- производства неорганических веществ и металлургии; промышленный органический синтез;
- транспорт;
- коммунально-бытовой сектор (бытовые сбросы, канализация и др.);
- сельское хозяйство.

Ежегодно в атмосферу выбрасывается 2,3 млрд тонн вредных примесей: CO (48,5 %), оксиды азота NO, NO<sub>2</sub> (15 %), SO<sub>2</sub> (14,9 %), твёрдые частицы (13,6 %), углеводороды (8 %). Доля промышленных выбросов составляет 14 %, транспортных — 44 %, тепловых — 20 %, продуктов сжигания мусора — 5 %, отходов сельского хозяйства и других источников — 17 %. Следствием указанных загрязнений являются серьёзные экологические проблемы.

**Важнейшие экологические проблемы атмосферы:** образование смога (токсического и фотохимического); загрязнение атмосферы токсикантами; кислотные дожди; разрушение озонового слоя; парниковый эффект. О некоторых проблемах вы уже знаете из курсов химии 8–10 классов (в том числе и дополнительного материала к темам, посвященным экологическим проблемам).

**Смог** (от англ. *smoke* — «дым», «курение», *fog* — «туман») — это совокупность газообразных, жидких и твёрдых компонентов, образующих токсичный аэрозоль (туман, дым) в приземном слое атмосферы.

В зависимости от состава загрязнений различают токсический и фотохимический смог.

**Токсический смог** — это смог, вызванный повышенной концентрацией SO<sub>2</sub> в атмосфере. Главными источниками SO<sub>2</sub> являются: ТЭЦ; газовые выбросы металлургических производств; производство целлюлозы сульфитным методом.

Накопление SO<sub>2</sub> в воздухе сопровождается образованием серной и сернистой кислот, которые при высокой влажности притягивают к себе частицы сажи и пыли, образуя густой туман, называемый токсическим смогом. Его ещё

называют «лондонский смог» в память о трагедии 1952 г., когда в Лондоне от него погибли 3200 человек. Токсический смог особенно опасен для здоровья людей, страдающих заболеваниями органов дыхания, усиливает заболевание бронхитом. Основной вред окружающей среде наносят процесс окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  и образующиеся из них в атмосфере  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые являются причиной выпадения кислотных дождей.

*Фотохимический смог* – это смесь образуемых посредством окислительно-восстановительных реакций веществ (углеводородов, альдегидов, оксидов азота, кислорода и озона) и вредных выбросов от работы транспортных средств. Взаимодействие этих веществ под действием солнечной радиации ведёт к образованию высокотоксичных соединений, объединяемых общим называнием *пероксицилнитраты* (ПАН). Они вызывают сильное раздражение дыхательных путей и глаз, т. к. при контакте с водой образуют различные кислоты и активные радикалы, которые при соприкосновении с живыми тканями повреждают их.

Причиной образования фотохимического смога является резкое увеличение количества транспортных средств в больших городах. Его образованию способствуют: интенсивное солнечное излучение; концентрация в воздухе выхлопных газов, содержащих оксиды азота, углеводороды и их производные; наличие в приземном слое атмосферы застойной зоны и отсутствие ветра, которые препятствуют рассеиванию смога (рис. 74).

Сохранение смоговой ситуации в течение длительного времени повышает заболеваемость и даже смертность прежде всего у детей и пожилых людей. Смог губительно действует на растительность, усиливает коррозию металлов, разрушение резины и других материалов. Кроме того, на дорогах ухудшается видимость, что связано с присутствием в атмосфере аэрозольных частиц. Одним из путей самоочищения атмосферы от смога является взаимодействие аэрозольных частиц с парами воды и пылью, что приводит к их *агрегации и осаждению*.

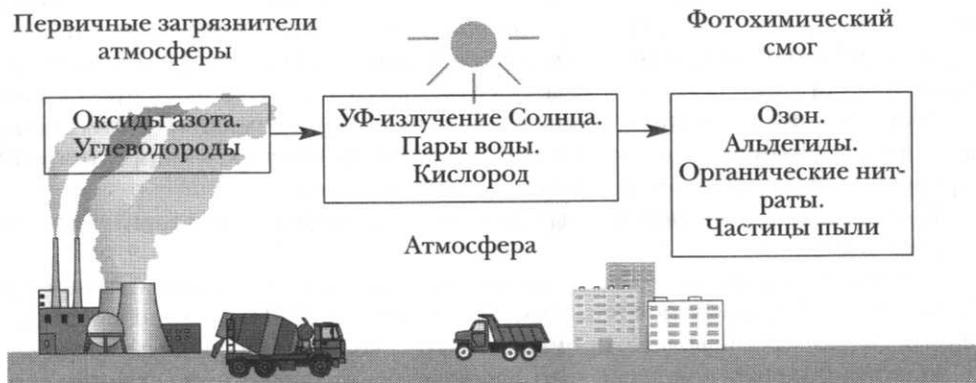


Рис. 74. Образование фотохимического смога

**Кислотные дожди** – одна из наиболее тяжёлых форм загрязнения окружающей среды, которую называют *опасной болезнью атмосферы*. Причиной их образования является наличие в атмосфере паров воды и загрязняющих веществ: *оксидов серы и азота*, а также хлороводорода, являющегося газообразным отходом химических производств и сжигания пластмасс, содержащих хлор (поливинилхлорида). Образующиеся в атмосфере растворы кислот выпадают в виде кислотных дождей, pH которых достигает 2,3, что соответствует кислотности сока лимона.

Особенностью кислотных дождей является то, что их выпадение может происходить через несколько дней в сотнях и тысячах километров от источника загрязнения. Так, кислотные дожди, зародившиеся в Германии и Англии, идут в Скандинавии.

С процессом образования кислотных дождей вы уже знакомы (см. учебник химии для 9 класса, гл. 4, 5).

**Задание.** Запишите уравнения реакций, характеризующих процесс образования кислотных дождей, укажите ущерб, наносимый окружающей среде кислотными дождями.

Кислотные дожди наносят огромный ущерб самой природе. Уменьшение pH среды ведёт к гибели рыб и других организмов, влияет на структуру почвы, вызывая болезни и гибель растений и т. д. Страдает от них и техника (усиливается коррозия металлоконструкций, транспорта и др.), нарушается целостность лакокрасочных покрытий автомобилей, трубопроводов, разрушаются здания и памятники.

**Парниковый эффект** характеризуется общим потеплением климата, вызванным насыщением верхних слоёв атмосферы углекислым газом в результате сжигания углеводородов, а также самими углеводородами (особенно лёгкими) при газо- и нефтедобыче, разрыве газопроводов и т. д.

**Загрязнение атмосферы другими поллютантами** – это выбросы автомобильного транспорта ( $\text{CO}$ , углеводороды, тетраэтилсвинец), металлургических и целлюлозно-бумажных комбинатов ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.).

■ Одним из опаснейших токсикантов, выбрасываемых автомобилями в атмосферу, является  $\text{CO}$ , который активно взаимодействует с гемоглобином крови, увеличивает число лёгочных и раковых заболеваний, особенно если его количество значительно превышает ПДК. Вместе с выхлопными газами автомобилей в атмосферу попадают частички свинца и его оксидов, образуемых при горении органических соединений свинца (**тетраэтилсвинец**), добавляемых в бензин для повышения его октанового числа. Попадая в виде аэрозолей в организм, свинец и его соединения являются источниками онкологических заболеваний, поэтому в ряде стран запрещено выращивать сельскохозяйственные культуры вблизи шоссейных дорог.

Металлургические, целлюлозно-бумажные и химические комбинаты выделяют в воздух  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  и другие токсиканты.

**Задание.** Вам известны эти вещества. Опишите их химические и физиологические свойства. Объясните их губительное действие на организм человека и причины этого.

*В целях защиты атмосферы от поллютантов на предприятиях, загрязняющих окружающую среду, вводятся новые безотходные технологии, устанавливаются очистители выбросов. Большие требования предъявляются к состоянию автомобильного транспорта и его эксплуатации, а также к чистоте бензина и смазочных материалов. Во многих странах переходят на экологичные виды транспорта, например электромобили, гелиомобили и др. Важным является установление и требование соблюдения стандартных норм выбросов.*

**Химико-экологические проблемы и охрана стратосферы.** Стратосфера – это верхняя граница атмосферы, озоновый слой которой играет важную роль в предохранении живых организмов от ультрафиолетовой радиации. Однако в последние годы нарушение его целостности под влиянием антропологического фактора привело к истощению озонового слоя.

■ Ещё в 1985 г. английские учёные сообщили о катастрофическом истощении озонового слоя над Антарктидой. В октябре 1987 г. было зафиксировано почти критическое истощение озонового слоя. Подобная ситуация была отмечена осенью 1989 г., причём снижение концентрации озона наблюдалось над всей территорией Антарктиды. В настоящее время содержание озона в Северном полушарии также снижается.

**Разрушение озонового слоя стратосферы** вызвано *разложением озона ультрафиолетовыми лучами*, что связано как с образованием атомарного кислорода, так и с *взаимодействием озона с активными реагентами*: оксидами азота  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ , атомарным хлором (см. учебник химии для 9 класса, § 32).

Эти процессы приводят к исчезновению озона и атомарного кислорода, тогда как оксиды азота и атомарный хлор постоянно восстанавливаются и каждый из них является источником разрушения большого количества озона.

Другим источником появления оксидов азота и атомарного хлора является *запуск космических ракет и сверхзвуковых самолётов*, пробивающих озоновый слой земли.

Третьим источником истощения озонового слоя считается *фторхлоруглеводороды (фреоны)*, например  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CFCI}_3$ , которые широко применяются в холодильных установках и аэрозольных баллончиках. Их влияние на состояние озонового слоя требует дополнительных исследований.

■ Химическая стабильность фреонов настолько велика, что молекулы этих веществ не разрушаются в тропосфере и достигают стратосферы (16–25 км). На этой высоте под воздействием ультрафиолетового излучения их молекулы распадаются с выделением хлора, который взаимодействует с озоном. Происходит разрушение озонового слоя — появление «озоновых дыр». Это вызывает резкое увеличение потока ультрафиолетовой радиации, губительной для жизни на Земле.

В связи с этим создана международная конвенция (Монреальский протокол) по защите озонаового слоя, запрещающая выпуск озонаактивных хладагентов, в которых содержатся фреоны.

**Химико-экологические проблемы и охрана гидросферы.** Гидросфера занимает  $\frac{3}{4}$  поверхности Земли. Вода океана составляет 97,2 % от общего количества воды. С каждым годом увеличивается потребление воды. Частично вода возвращается в гидросферу, но в виде сточных вод. **Загрязнение гидросферы сточными водами** – одна из основных химико-экологических проблем. Бытовые и сточные воды перед сбросом в водоёмы должны подвергаться строгому контролю и очистке. Показателем состояния природных вод являются следующие признаки, предусмотренные ГОСТом: цвет, запах, пенистость, мутность и состав сусpenзий (показатель определяется фильтрацией), общее содержание растворённых веществ (определяется выпариванием), жёсткость воды (характеризуется содержанием солей кальция и магния).

**?** Что такое общая, постоянная и устранимая (временная) жёсткость воды? Укажите способы устранения жёсткости воды. Запишите уравнения реакций.

В сточных и бытовых водах часто содержатся кислоты и основания, а также вредные вещества: металлы-токсиканты, пестициды, диоксины и др.

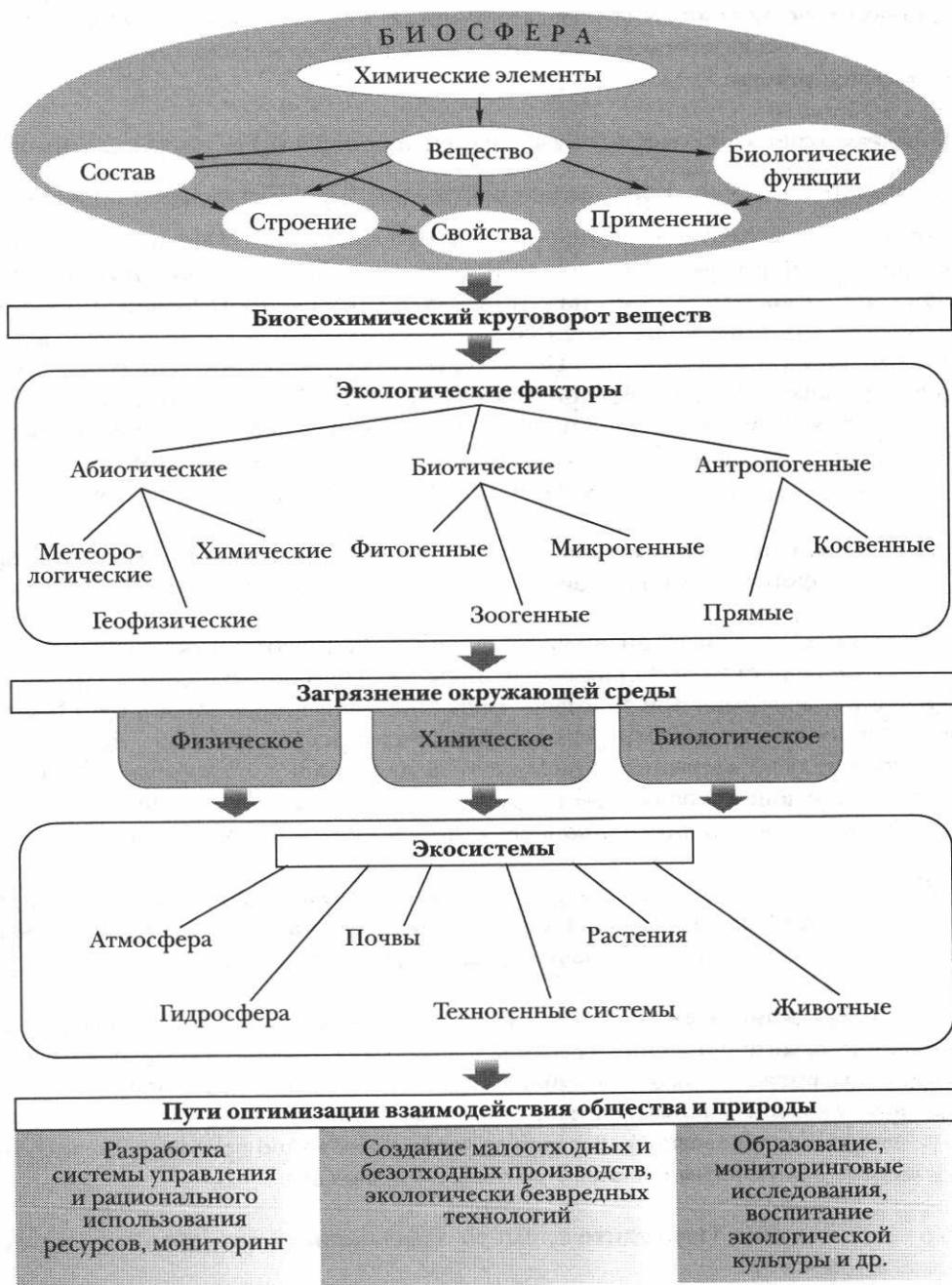
Жизнь в водоёмах обеспечивает растворённый в воде кислород. Однако кислород достаточно быстро взаимодействует с растворёнными, легко окисляемыми в воде веществами. В результате концентрация кислорода снижается, ухудшаются условия жизни рыб и других организмов. *Содержание растворённого кислорода является важным показателем состояния воды.*

■ Загрязнение водоёмов приводит к росту синезелёных и других водорослей, не съедобных для большинства рыб. Их разрастание подавляет развитие других организмов, ведёт к дальнейшему снижению концентрации растворённого кислорода и к старению водоёмов.

Весьма вредными веществами в сточных и природных водах являются соли разных металлов-токсикантов, а также пестициды и диоксины, которые попадают в водоёмы в качестве растворимых отходов химических и других производств. Диоксины способны накапливаться в организме и вызывать тяжёлые заболевания, в том числе злокачественные новообразования. Вследствие этого очень важно проводить мониторинг водоёмов и осуществлять тщательную очистку сточных вод.

**Задание.** Приведите примеры загрязнений и способов очистки водоёмов.

Тяжёлые последствия вызывает загрязнение гидросферы нефтью и нефтепродуктами. Образуя на поверхности тонкую нефтяную плёнку, они уменьшают доступ воздуха в водоём и вызывают гибель организмов.



**Рис. 67.** Схема взаимосвязи основных экологических понятий

**Химико-экологические проблемы и охрана литосферы.** Важнейшие проблемы литосферы – нерациональное использование минеральных природных ресурсов и захоронение отходов. Значительно отравляют литосферу пестициды, вызывая экологические нарушения (см. учебник химии для 10 класса, гл. 17).

В целях охраны литосферы важно применять природосберегающие способы добычи ресурсов, осторожно использовать пестициды и удобрения, вести борьбу с закислением и выщелачиванием почвы. Атмосфера, гидросфера, литосфера взаимосвязаны друг с другом. Важнейшим примером их связи является круговорот веществ в природе (см. учебник химии для 9 класса). На рисунке 75 дана схема, раскрывающая взаимосвязи атмосферы, гидросферы и литосферы.

**Основные понятия.** Биосфера • Химическая экология • Загрязнители биосферы • Химико-экологические проблемы атмосферы, гидросферы, литосферы

#### **Вопросы и задания**

- ▲ 1. Перечислите экологические проблемы атмосферы, гидросферы и стратосферы. Каковы перспективы решения этих проблем?
- ▲ 2. Что такое поллютанты? Приведите примеры.
- 3. Каков механизм образования смога?
- 4. Приведите примеры металлов-токсикантов. Каковы источники загрязнения окружающей среды металлами-токсикантами?
- \* 5. Что такое диоксины? Какими путями диоксины попадают в окружающую среду? В чём опасность загрязнения среды диоксинами?

#### **Экологические проблемы и здоровье человека**

(Дополнительный материал к главе 14)

Развитие современной промышленности и сферы услуг направлено на улучшение условий жизни человека в техническом и социально-экономическом аспектах. Расширяющееся использование ресурсов биосферы приводят к возрастающему вмешательству человека в процессы, протекающие на планете Земля. В последние десятилетия в процессе развития технологии оставалась без внимания опасность непреднамеренных побочных воздействий человека на природу. Объясняется это ошибочным мнением о том, что природа обладает неограниченной способностью компенсировать воздействие человека, хотя уже столетия известны необратимые изменения окружающей среды. Сегодня нельзя оставлять без внимания результаты воздействия активной деятельности человека на наиболее уязвимые области экосферы.

Человек создал среду обитания, заполненную синтетическими материалами. Их воздействие на самого человека, другие организмы и окружающую среду в большинстве

случаев неизвестно и часто выявляется тогда, когда ощутимый ущерб природе уже нанесён, или при чрезвычайных обстоятельствах. Новые напитки, пищевые продукты, косметические средства, лекарства, предметы обихода, ежедневно предлагаемые рекламой, обязательно включают в себя химические компоненты, синтезируемые человеком. Однако о воздействии этих химических компонентов на здоровье нам мало что известно. Остаются нерешёнными проблемы по оценке токсичности продуктов синтетического происхождения, используемых человеком.

В процессе своей хозяйственной деятельности человек производит различные вещества. Отходы возникают на всех стадиях получения конечного продукта, который так же после потребления или использования становится отходом. Все отходы попадают в окружающую среду и включаются в круговорот веществ в биосфере. Происходит накопление вредных продуктов, следствием чего является огромный ущерб, наносимый живым организмам и всей природе в целом.

Энергетические объекты — источники самых больших объёмов химического загрязнения — вызывают глобальные, а также локальные (региональные) изменения. Последствиями накопления глобальных загрязнителей в атмосфере являются: парниковый эффект, разрушение озонового слоя, кислотные осадки.

Второе место по загрязнению окружающей среды занимает транспорт, особенно автомобильный. Сжигание автотранспортом топлива повышает концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ , углеводородов, сажи тяжёлых металлов. Транспорт также даёт твёрдые отходы (покрышки и сам автомобиль после выхода из строя) и жидкие (отработанные масла, технические жидкости, мойка и т. д.). На долю автомобилей приходится 25 % сжигаемого топлива. За 6 лет эксплуатации один усреднённый автомобиль выбрасывает в атмосферу: 9 т  $\text{CO}_2$ ; 0,9 т  $\text{CO}$ ; 0,25 т  $\text{NO}_x$ ; 80 кг углеводородов.

По сравнению с энергетикой и транспортом глобальное загрязнение отходами химической промышленности значительно ниже, но оно также достаточно ощутимо воздействует на природу. Большинство органических полупродуктов и продуктов, применяемых или производимых химической промышленностью, изготавливается из ограниченного числа основных продуктов нефтегазовой отрасли химии. При переработке сырой нефти или природного газа возникают как газообразные, так и растворённые в воде и сбрасываемые в канализацию отходы. К ним относятся остатки и отходы, не поддающиеся дальнейшей переработке.

Газообразные выбросы установок для перегонки и крекинга нефти в основном содержат углеводороды, угарный газ, сероводород, аммиак и оксиды азота. Та часть этих веществ, которую удается собрать в газоуловителях перед выходом в атмосферу, сжигается в факелах, в результате чего появляются продукты сгорания углеводородов, угарный газ, оксиды азота и сернистый газ. При сжигании продуктов алкилирования образуется фтороводород, поступающий в атмосферу.

Из всех видов продуктов химических производств наиболее значительный ущерб наносит продукция лакокрасочной промышленности. Это связано с тем, что лаки и краски часто изготавливают на основе алкидных и иных полимерных материалов, а нитролаки обычно содержат большой процент ядовитых растворителей. Исследованием влияния антропогенных химических веществ на биологические объекты окружающей среды занимается экотоксикология.

Химические вещества в зависимости от строения и свойств воздействуют на организмы по-разному. Различают воздействия: молекулярно-биологические (взаимодействие химических веществ с ферментами, блокирование биологических процессов); мутагенное и канцерогенное (изменения на уровне ДНК, развитие опухолевых процессов). Организмы обладают различной чувствительностью к химическим веществам, поэтому время проявления тех или иных воздействий химических веществ для разных биосистем неодинаково.

Для уменьшения риска при использовании химических продуктов в странах ЕС в 1982 г. был введён «Закон о химических продуктах». Закон устанавливает правила допуска на рынок всех новых химических продуктов, на этикетках которых должны быть указаны: состав, процентное содержание компонентов и энергетическая ценность.

В целях сокращения выбросов химических веществ к промышленным предприятиям предъявляются следующие требования:

- проектировать любое производство так, чтобы выбросы были заведомо минимальны;
- строго соблюдать технологические режимы производства;
- внедрять непрерывные технологические процессы и замкнутый круг производства, обратное водо- и энергопотребление;
- предотвращать аварии (например, планово-профилактический ремонт оборудования);
- бороться с потерями при транспортировке (предотвращение аварий газо- и нефтепроводов), с выделением промышленных газов в атмосферу;
- применять систему очистки сточных вод для борьбы с загрязнением;
- проводить обязательную переработку и утилизацию отходов, вторичное использование отходов.

В настоящее время применяют следующие виды утилизации отходов: сжигание; пиролиз, складирование, компостирование (неприменимо для отходов, содержащих токсичные вещества). Наиболее распространено складирование отходов. Примерно  $\frac{2}{3}$  всех отходов бытового и производственного происхождения и 90 % инертных отходов складируют в хранилищах — свалках, занимающих большие площади и являющихся источниками пыли, газов и загрязнения грунтовых вод.

В развитых странах в настоящее время сжигается до 50 % всех отходов. Преимущества этого метода состоят в существенном уменьшении объёма отходов и действенном разрушении горючих материалов, включая органические соединения. Остатки от сжигания — шлаки и зола — составляют лишь 10 % первоначального объёма и 30 % от массы сжигаемых материалов. Но при неполном сгорании в окружающую среду попадают многочисленные вредные вещества. Для снижения их токсичности используются устройства для очистки промышленных отходов.

Пиролизом называют разложение химических соединений при высоких температурах в отсутствие кислорода, вследствие чего становится невозможным их горение. Хотя пиролиз имеет много достоинств, он обладает и существенными недостатками: сточные воды, поступающие из установок для пиролиза, сильно загрязнены органическими веществами (фенолы, хлорированные углеводороды и др.), а из отвалов твёрдых остатков пиролиза (пиролизного кокса) под действием дождей происходит вымывание вредных веществ. В твёрдых продуктах пиролиза, кроме того, обнаружены высокие концентрации

поликонденсированных ароматических и хлорированных углеводородов. В связи с этим пиролиз нельзя считать экологически безопасным методом переработки отходов.

В процессе своей деятельности человек производит огромное количество химических веществ, которые негативно воздействуют на окружающую среду. Но в данный момент не создано абсолютно безотходной технологии. Чтобы полностью не разрушить место своего обитания, здоровья и обитания других форм жизни, человеку необходимо очень бережно относиться к окружающей среде, осуществлять строгий контроль используемых продуктов производства, всесторонне изучать, объективно оценивать их состав, качество и последствия влияния химических продуктов на окружающую среду, изыскивать и применять методы минимизации их вредного воздействия.

### Выводы

1. Химическая экология, исследующая характер и последствия химического воздействия на окружающую среду, занимается решением экологических проблем в условиях глобального экологического кризиса.
2. Развитие химии по отношению к биосфере играет двойственную роль: с одной стороны, химические производства загрязняют окружающую среду поллютантами, с другой стороны, очистка окружающей среды возможна только на основе достижений современной химии.
3. Основные экологические проблемы: смог, парниковый эффект, кислотные дожди, загрязнение атмосферы поллютантами автотранспорта и предприятий, разрушение озонового слоя и образование озоновых дыр в атмосфере, загрязнение сточными водами гидросферы, нерациональное использование минеральных природных ресурсов и захоронение отходов в литосфере, влияние загрязнений на здоровье человека.
4. Загрязнение окружающей среды поллютантами оказывает непосредственное влияние на человека и является причиной многих заболеваний, однако фармацевтическая промышленность на основе биохимических исследований создаёт новые эффективные препараты для борьбы с ними.
5. Основные направления защиты окружающей среды: предупреждение образования и нейтрализация загрязнителей; создание малоотходных и безотходных технологий, безопасных продуктов; переход на экологически чистые источники энергии, безвредное сырьё и продукты; вторичная переработка сырья (отходов); очистка сточных вод и газовых выбросов; устранение нефтяных пятен; соблюдение экологического мониторинга.

## **Заключение**

# **Информация и образование как общечеловеческие ценности в современном обществе**

Итак, вы оканчиваете полную среднюю школу. В вашем общем образовании естественные предметы, в том числе химия, сыграли важную роль. Они помогли вам познать законы природы, сформировать естественнонаучную картину мира и научное мировоззрение. Химия внесла большой вклад в общее образование.

Изучая химию, вы познакомились с основами этой науки, её ролью в понимании законов превращения и природы окружающих нас веществ, в создании материальных благ, повышающих уровень жизни людей, условий для безопасной жизнедеятельности людей, в защите окружающего мира от неблагоприятного воздействия экологических факторов. Надеемся, что химия помогла вам сориентироваться в определении жизненных планов, сформировала вашу химическую культуру и способности получать и применять знания на практике.

Многие из вас продолжат образование в целях приобретения профессий, связанных с химией. Но знания химии важны и в повседневной жизни, поскольку мы живём в мире веществ и материалов. Мир быстро меняется, а потому вы будете постоянно учиться, обновляя и пополняя свои химические знания, развивая свои способности для эффективного применения их в жизни. Поэтому для вас важно знать, какие изменения происходят и будут происходить в обществе и системе образования. В современном обществе *информация и образование — общечеловеческие ценности*. Первое десятилетие нового века характеризуется как переход от индустриального в информационное общество. В нём вы будете жить и работать.

В современном понимании *информационное общество* — это общество, в котором производство и потребление информации — важные виды деятельности. Информация и образование становятся наиболее значимым ресурсом общества, а новые информационные и телекоммуникативные технологии, электронная техника и автоматизированные системы управления производством — базовыми. В таком обществе информационная среда, наряду с природной и социокультурной, становится новой средой обитания человека. В информационном обществе будут полностью удовлетворены все информационные потребности населения. Новый век будет отличаться внедрением передовых научноёмких технологий. Они интенсифицируют научно-технический прогресс общества, поэтому происходящую в нём научно-техническую революцию называют информационной.

В обществе резко возрастёт доля новой информации, увеличится объём знаний, обеспечивающих развитие интеллекта, творческих способностей и компетентности человека, умеющего самостоятельно добывать информацию из разных источников, гибко и оперативно использовать мировые и нацио-

нальные достижения науки, культуры и техники, хорошо владеть не только определённой областью научных знаний и методами их получения, но и навыками обращения с компьютером и его информационными ресурсами.

### **Источники химической информации**

После окончания средней общеобразовательной школы многие из вас, особенно те, кто обучался в профильных классах с естественнонаучной направленностью, продолжат своё образование, связанное с естествознанием, в том числе с химией. Многие будут обращаться к различным **источникам информации**. Источниками химической информации являются: реальные вещества и их превращения; книги и другие литературные источники; компьютерные программы, базы данных, Интернет и СМИ. Особенностью источников химической информации является то, что особое место в них занимают химическая номенклатура и символика (знаки формулы, уравнения). Их значение заключается в том, что кратко, однозначно и ёмко они несут в себе существенную информацию о тех химических объектах, которые они замещают и позволяют оперировать ими мысленно.

**Реальные вещества как источники информации.** *Наблюдения* за веществами и их явлениями в разных условиях, *опыты* и *экспериментальные исследования* дают богатую эмпирическую информацию о внешнем виде и состоянии, о физических и химических свойствах веществ, о признаках и условиях протекания происходящих с ними взаимодействий. Наблюдения и химические эксперименты с реальными веществами – важный источник эмпирических знаний.

**Химическая литература как важный источник химической информации и основа развития личности.** Химическая литература – многоплановый источник информации о химических объектах, о научных законах и теориях, о современном развитии науки и техники и др. Она раскрывает разные аспекты химических объектов и их процессы, способствует формированию ценностных отношений к науке и природе, критического мышления и кругозора в области химических знаний. Литература влияет на многие качества личности, способствует выбору ориентиров в личной и общественной жизни, позволяет осознавать духовную ценность химического образования.

По своему назначению, содержанию, жанру *химическую литературу можно условно разделить* на учебную, учебно-познавательную, научно-популярную, научную, справочную, занимательную.

*Учебная литература* – это учебники, сборники задач и упражнений, тренажеры, пособия по практикумам, учебные пособия по отдельным темам или разделам разных курсов химии, используемые в образовательных учреждениях и для самообразования.

*Учебно-познавательная литература* также используется в процессе обучения. Она носит характер учебной литературы, отвечает уровню доступности и требованиям, предъявляемым к ней. Но по своему содержанию эта литература выходит за рамки учебных программ.

*Научная литература* затрагивает специальные вопросы науки, её проблемы и современные достижения, новые взгляды и др. Она предназначена для специалистов, занимающихся научно-исследовательской деятельностью.

*Научно-популярная литература* популяризирует специальные научные знания для широкого круга читателей. Примером может служить книга «Многоликая химия» Харламовича Г.Д., Семёнова А.С., Попова В.А. (М.: Просвещение, 1992) и другие.

*Справочная литература* – это справочники по химии, химические энциклопедии, словари химических терминов. Они обеспечивают быстрое нахождение определений понятий, справок, констант, величин и других необходимых сведений о веществах и их свойствах.

*Занимательная литература* по химии в доступной форме удовлетворяет интерес к науке и её разным аспектам, даёт полезные советы и рекомендации. Например, книга «О химии с улыбкой, или Основы пегниохимии» Боронкова М.Г., Релева А.Ю. (СПб: Наука, 1999).

Книга – это вечный родник информации, источник мысли, огромная сила. По определению А.И. Герцена, «книга – это духовное завещание одного поколения другому...»

**Компьютерные программы, базы данных, Интернет как источники информации.** Информационные технологии всё активнее входят в систему химического образования. Наибольшее распространение они получили в профессиональных учебных заведениях, но в незначительном ещё объёме используются при обучении химии в средней школе.

■ В настоящее время в химическом образовании применяют следующие информационные технологии и программные средства:

- компьютерные обучающие программы разного типа, электронные учебники, тренажёры, лабораторные практикумы, тестовые системы заданий и др.;
- мультимедиа-технологии с использованием ПВЭМ, видеотехники, накопителей на оптических дисках;
- интеллектуальные и обучающие экспертные системы, в том числе для предметных областей обучения;
- распределённые базы данных по разным отраслям знаний;
- технологии телекоммуникаций (например, учебное телевидение, электронная почта, телеконференции, сети обмена данных и т. д.);
- интернет-технологии, дистанционное обучение;
- виртуальные лаборатории, в том числе химические, экологические и др.;
- электронные библиотеки.

*Интернет-технологии открывают новые просторы для образования*, выполняя при этом триединую функцию. Они стимулируют раскрытие внутренних познавательных резервов, так как позволяют обзорно, кратко и наглядно усвоить целые блоки нужного материала. Помимо этого они приобщают вас к мировому информационному пространству, расширяя кругозор, и развивают информационно-поисковую самостоятельность, т. е. стремление к самообразованию.

Приведём классификацию основных информационно-образовательных ресурсов Сети, которые могут быть использованы в процессе обучения.

### **1. Электронные учебники.**

Электронный учебник – это не просто электронная копия бумажного учебника. Данный учебник использует самые современные приёмы, такие как трёхмерная и структурная графика, видеоанимация, которые очень полезны для расширения знаний об изомерии и для объёмного восприятия молекул и их вращения в пространстве. Всё это позволяет углубить представления о пространственном строении молекул и об их изомерах, о динамике и закономерностях превращений веществ, о технологических процессах и др.

### **2. Виртуальные среды учебно-практической деятельности.**

Здесь вы можете войти в виртуальную химическую лабораторию и осуществить разные качественные реакции, синтезы и др., что будет важным дополнением к реальному химическому эксперименту. Виртуальные лаборатории позволяют подготовиться к практическим занятиям или осмыслить ход реакции после проведения эксперимента, но не заменить реальные опыты. С примерами таких лабораторий можно ознакомиться, используя созданные для этого комплексные программы.

### **3. Наглядно-демонстрационный материал.**

Это слайды, графика, сканированные фотографии и иные изображения. Один из примеров – это разные виды периодических таблиц элементов, позволяющие получить информацию каждом элементе, о группах элементов, периодических закономерностях и т. д.

### **4. Базы конспектов, рефератов и задач.**

### **5. Электронные библиотеки.**

Пример достаточно полной научной библиотеки есть на сайте химического факультета МГУ.

### **6. Электронные периодические издания (газеты и журналы).**

Например, сайт газеты «1 сентября».

### **7. Обучающие олимпиады, экзаменационные билеты.**

### **8. Тесты.**

### **9. Курсы программ, предназначенные для самообразования.**

Как мы видим, образовательная деятельность в сети Интернет может протекать по разным направлениям, с разными целями и на разных уровнях. Однако в любом случае использование интернет-технологий повысит качественный уровень ваших знаний (от воспроизводящего до творческого) и интерес к информационным технологиям.

Информатизация общества опирается на высокую информационную культуру людей. Под информационной культурой понимают хорошие знания информатики и компьютерной техники, умение использовать информационные средства и ресурсы, соблюдение правил поведения в информационном обществе, коммуникативной среде, системах «человек – машина».

## **Химическое образование и химическая культура**

В развитии и информатизации современного общества большая роль отведена школьному образованию. Уже с конца XX в. развитие системы образования ориентируется на *общемировую стратегию устойчивого развития цивилизации*, принятую на конференции ООН в Рио-де-Жанейро в 1992 г., где образование было признано *важнейшим механизмом реализации модели устойчивого развития*. Это усилило его экологическую направленность.

Образование осуществляется в *социокультурной среде*. Человек с момента своего рождения находится в *мире культуры*.

*Культура* – это совокупный способ и продукт человеческой деятельности, форма бытия человека наряду с природой, обществом. В культуре накоплен и зафиксирован огромный общечеловеческий опыт. В процессе обучения этот исторический опыт передаётся молодому поколению. Культура задаёт систему ценностей, регулирующих индивидуальное и социальное миропонимание и поведение человека.

**Общее химическое образование и требования к его результатам.** В химическом образовании интегрированными его результатами являются функциональная химическая грамотность, компетентность и химическая культура.

*Функциональная химическая грамотность* проявляется в том, что вы хорошо овладели предметом и можете функционально применять знания на практике.

Вы понимаете смысл основных химических понятий, теорий и законов, которые усвоили в виде общих и взаимосвязанных теоретических систем знаний. Вы хорошо овладели методологией химического познания и функциями знаний и их систем, прикладным материалом, разнообразными умениями практического применения знаний в разных ситуациях.

*Образовательная химическая компетентность* – это потребности, умения и способности, сформированные в процессе изучения химии:

- познавательная компетентность (самостоятельное приобретение и применение знаний);
  - информационно-компьютерная компетентность;
  - экспериментально-исследовательская компетентность (экспериментальная деятельность на основе знаний видов эксперимента, методов исследования, техники безопасности и мониторинга);
  - компетентность выявления и решения разнообразных проблем, в том числе комплексных (экологические, ресурсные, энергетические и др.), способность использовать научную картину мира для ориентации в системе «наука – производство – вещества и материалы – природа – человек», для выявления и решения глобальных проблем, возникающих в этой системе;
  - коммуникативная компетентность (умение использовать химическую терминологию, номенклатуру, символику, общаться на языке науки, обсуждать научные проблемы химии);
  - ценностная компетентность (ценностные ориентации в области химии, в выборе профессии, применение оценочных умений и суждений о роли химии)

в жизни человека и общества, в решении глобальных проблем человечества и личной жизни);

- экологическая компетентность (знание основ общей экологии и химической экологии, ценностное отношение к природе, грамотное поведение и деятельность в окружающей среде, природоохранная деятельность).

*Химическое образование формирует химическую культуру.*

**Химическая культура** – это совокупность обобщённых химических знаний, ценностного отношения к природе и нравственного поведения человека в окружающем его мире веществ. Современное состояние общества, химической науки и технологии обеспечивает не только переработку природных веществ, но и синтез материалов, не имеющих аналогов в природе, но чрезвычайно необходимых современному обществу. В настоящее время человечество широко использует разнообразные химические вещества в виде сырья и продуктов химической промышленности. Использование многих таких веществ повышает уровень жизни людей, служит показателем развития общества. Достаточный объём прикладных и методологических знаний и умений, который даётся в процессе общего химического образования, обеспечивает правильное использование химических знаний, создаёт уверенность в безопасности жизни.

*Культура потребления продуктов химического производства* – составная часть химической культуры. Отсутствие химической культуры часто приводит к экологическим проблемам и катастрофам, к ухудшению здоровья людей. Химическая культура – обязательная составная часть общей культуры человека в современном обществе. В процессе обучения химии в школе формируется не только химическая, но и экологическая, коммуникативная, информационная и поведенческая культура.

Желаем успехов в дальнейшем изучении химии!

## **Предметный указатель**

- Азот 48, 172, 234  
Азотистая кислота 57  
Азотная кислота 59  
Аллотропия модификации углерода 76  
Алюминий 108  
Аммиак 49, 52, 218  
Берлинская лазурь 117  
Биосфера 223  
Бромид серебра 127  
Витамины 185  
Вода 7, 175, 239  
Водород 3, 183  
Водородные соединения фосфора (фосфин и др.) 67  
Галогеноводороды 17  
Галогены 13, 15  
Гидрокарбонаты 83  
Гидроксид алюминия 111  
Гидроксид железа (II) 117  
Гидроксид железа (III) 118  
Гидроксид хрома (II) 128  
Гидроксид хрома (III) 128  
Гидролиз кальция (гашеная известь) 103  
Железо 113, 119, 183  
Карбонаты 83  
Квасцы 111  
Кислород 27, 172, 183, 234  
Кислородсодержащие соединения галогенов 20  
Корунд 110  
Кремниевые кислоты 89  
Кремний 85, 183  
Марганец 126  
Марганцевая кислота 130  
Медь 125, 151, 214  
Металлическая руда 213  
Нитрат серебра 127  
Нитраты 62  
Нитриты 59  
Озон 31, 238  
Оксид алюминия 110  
Оксид железа (III) 118  
Оксид и гидроксид цинка 130

Оксид кальция (негашёная известь) 102  
Оксид кремния (IV), кремнезём 87  
Оксид марганца (VII) 129  
Оксид марганца (II) 129  
Оксид марганца (III) 129  
Оксид серебра (I) 127  
Оксид серы (IV), диоксид серы, сернистый газ 39, 199, 236  
Оксид углерода (IV), углекислый газ 81, 234  
Оксид углерода (II), угарный газ 80  
Оксид хрома (VI) 128  
Оксиды азота 57  
Оксиды фосфора 68  
Пероксид водорода 11  
Ртуть 126  
Сера 34  
Серебро 125, 214  
Серная кислота 41, 236  
Сероводород 37  
Силаны 87  
Силикагель 90  
Соли аммония 54  
Стекло 89  
Сульфаты 44, 103  
Сульфиды 18  
Сырьё 211  
Турнбулева синь 116  
Углеводы 175  
Углерод 76  
Угольная кислота 81  
Удобрения 71, 204  
Ферменты 185  
Фосфаты 69  
Фосфор 64  
Химическая технология 210  
Хром 125  
Хромовая кислота 128  
Цинк 126, 214  
Щелочноземельные металлы 100  
Щелочные металлы 96

## Оглавление

### Раздел IV. Обзор химических элементов и их соединений на основе периодической системы

<b>Глава 8. Неметаллы и их характеристика . . . . .</b>	<b>3</b>
§ 35. Водород и его соединения. Вода как растворитель и химический реагент . . . . .	3
§ 36. Общая характеристика галогенов и их соединений . . . . .	13
§ 37. Общая характеристика элементов VIA-группы . . . . .	23
§ 38. Кислород и озон. Соединения кислорода . . . . .	27
§ 39. Сера. Сероводород и сульфиды . . . . .	34
§ 40. Кислородные соединения серы . . . . .	39
§ 41. Общая характеристика элементов VA-группы. Азот. Нитриды . . . . .	46
§ 42. Аммиак. Соли аммония . . . . .	49
§ 43. Кислородные соединения азота . . . . .	57
§ 44. Общая характеристика фосфора и его соединений . . . . .	64
<i>Практическая работа № 4. Распознавание азотных,             калийных и фосфорных удобрений . . . . .</i>	71
§ 45. Общая характеристика элементов IVA-группы. Особая роль углерода и кремния в живой и неживой природе . . . . .	72
§ 46. Углерод. Неорганические соединения углерода . . . . .	76
<i>Практическая работа № 5. Распознавание карбонатов . . . . .</i>	85
§ 47. Кремний. Важнейшие соединения кремния . . . . .	85
<i>Практическая работа № 6. Получение аммиака и оксида             углерода (IV) и изучение их свойств . . . . .</i>	91
<b>Глава 9. Металлы и их важнейшие соединения . . . . .</b>	<b>95</b>
§ 48. Общая характеристика элементов IA-группы . . . . .	95
§ 49. Общая характеристика элементов IIА-группы и их соединений. Жёсткость воды . . . . .	99
<i>Практическая работа № 7. Жёсткость воды             и способы её устранения . . . . .</i>	106
§ 50. Краткая характеристика элементов IIIА-группы. Алюминий и его соединения . . . . .	106
<i>Практическая работа № 8. Исследование свойств             соединений алюминия и цинка . . . . .</i>	112
§ 51. Железо. Соединения железа . . . . .	113
§ 52. Характеристика отдельных d-элементов и их соединений . . . . .	121
<i>Практическая работа № 9. Соединения меди и железа . . . . .</i>	132
Сплавы металлов и их практическое значение. ( <i>Дополнительный материал к главе 9</i> ) . . . . .	134

<b>Глава 10. Обобщение знаний о металлах и неметаллах</b>	139
§ 53. Сравнительные характеристики металлов и неметаллов, соединений металлов и неметаллов . . . . .	139
§ 54. Основные классы неорганических соединений и взаимосвязи между ними . . . . .	145
Распространение химических элементов в природе, роль некоторых элементов в растительном и животном мире <i>(Дополнительный материал к главе 10)</i> . . . . .	151
<b>Раздел V. Взаимосвязь неорганических и органических соединений</b>	
<b>Глава 11. Классификация и взаимосвязь неорганических и органических веществ</b>	155
§ 55. Общая характеристика неорганических и органических соединений и их классификация . . . . .	155
§ 56. Химические реакции в системе природных взаимодействий. Классификация неорганических и органических реакций . . . . .	163
§ 57. Органические и неорганические вещества в живой природе . . . . . <i>Практическая работа № 10. Решение экспериментальных задач на распознавание органических и неорганических веществ</i> . . . . .	171
Элементоорганические соединения и их роль в жизни человека <i>(Дополнительный материал к главе 11)</i> . . . . .	179
<b>Глава 12. Химия и жизнь</b>	183
§ 58. Химия жизни. Биологически активные вещества. Химические процессы в живых организмах . . . . .	183
§ 59. Химия и здоровье . . . . . <i>Практическая работа № 11. Знакомство с образцами лекарственных веществ</i> . . . . .	188
§ 60. Средства бытовой химии. Моющие и чистящие средства . . . . . Химия на дачном участке. Химия средств гигиены и косметики <i>(Дополнительный материал к главе 12)</i> . . . . .	193
<b>Раздел VI. Технология получения неорганических и органических веществ.</b>	
<b>Основы химической экологии</b>	
<b>Глава 13. Технологические основы получения веществ и материалов</b>	209
§ 61. Химическая технология и научные основы организации современного производства . . . . .	209
§ 62. Общие способы получения металлов. Металлургия . . . . .	213
§ 63. Химическая технология синтеза аммиака . . . . . Новые вещества и материалы <i>(Дополнительный материал к главе 13)</i> . . . . .	218
224	
<b>Глава 14. Экологические проблемы химии</b>	227
§ 64. Экологические проблемы химических производств . . . . .	227

§ 65. Химико-экологические проблемы и охрана атмосферы, стратосферы, гидросферы и литосферы .....	233
Экологические проблемы и здоровье человека. <i>(Дополнительный материал к главе 14)</i> .....	241
<b>Заключение. Информация и образование как общечеловеческие ценности в современном обществе .....</b>	<b>245</b>
<b>Предметный указатель .....</b>	<b>251</b>

*Учебное издание*

**Кузнецова Нинель Евгеньевна**  
**Литвинова Татьяна Николаевна**  
**Лёвкин Антон Николаевич**

**Химия**

11 класс

Профильный уровень

Учебник для учащихся  
общеобразовательных учреждений

*В двух частях*

Часть вторая

Редакторы *Н.Ю. Никонюк, О.М. Нечаева*  
Художники *Л.Я. Александрова, О.И. Салицкая*  
Художественный редактор *Ю.Н. Маркаров*  
Компьютерная вёрстка *Н.П. Горловой*  
Технический редактор *Л.В. Коновалова*  
Корректоры *Н.А. Шарт, А.С. Цибулина, А.С. Синёва*

Подписано в печать 06.04.11. Формат 70×90/16  
Гарнитура NewBaskervilleC. Печать офсетная  
Бумага офсетная № 1. Печ. л. 16,0  
Тираж 3000 экз. Заказ № 5659

ООО Издательский центр «Вентана-Граф»  
127422, Москва, ул. Тимирязевская, д. 1, корп. 3  
Тел./факс: (495) 611-15-74, 611-21-56  
E-mail: [info@vgf.ru](mailto:info@vgf.ru), <http://www.vgf.ru>

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами  
в ЗАО «ИПК Парето-Принт»,  
170546, Тверская область, Калининский р-н,  
торгово-промышленная зона Боровлево-1, № 3 «А»  
[www.pareto-print.ru](http://www.pareto-print.ru)