

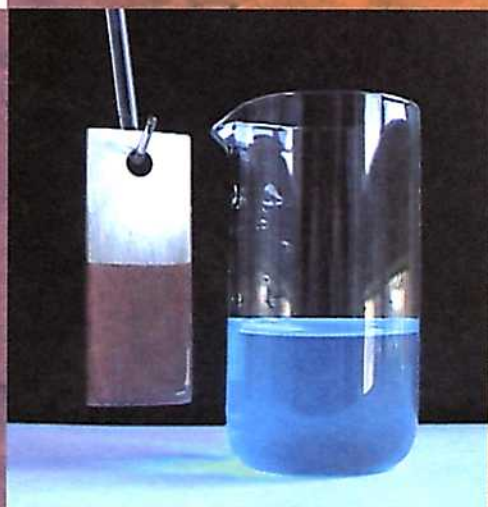
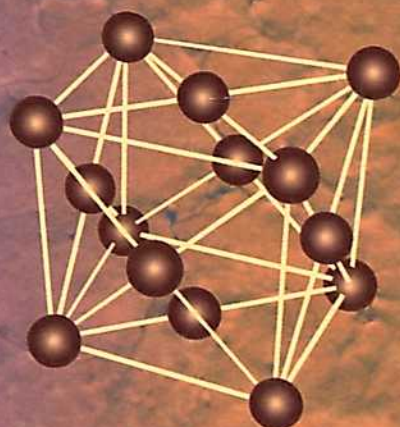
О. С. Габриелян
Г. Г. Лысова

ХИМИЯ

11

КЛАСС

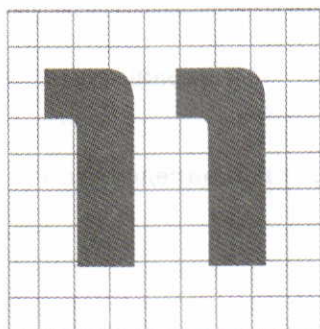
ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ



ДООФД

О. С. Габриелян, Г. Г. Лысова

ХИМИЯ



КЛАСС

ПРОФИЛЬНЫЙ УРОВЕНЬ

**Учебник
для общеобразовательных
учреждений**

*Рекомендовано
Министерством образования и науки
Российской Федерации*

15-е издание, стереотипное

МОСКВА  ДРОФА

2013

УДК 373.167.1:54

ББК 24.1я72

Г12



... Вопросы и упражнения



Правила и определения

Габриелян, О. С.

Г12 Химия. 11 класс. Профильный уровень : учеб. для общеобразоват. учреждений / О. С. Габриелян, Г. Г. Лысова. — 15-е изд., стереотип. — М. : Дрофа, 2013. — 398, [2] с. : ил.

ISBN 978-5-358-12139-3

Учебник «Химия. 11 класс. Профильный уровень» посвящен общей химии и опирается на знания, полученные учащимися ранее: в 8 классе — об общей химии; в 9 классе — о неорганической и органической (первоначальные сведения); в 10 классе — об органической. Он представляет собой заключительную часть авторского курса О. С. Габриеляна, ведущая идея которого — единство органической и неорганической химии на основе общности понятий, законов и теорий.

УДК 373.167.1:54

ББК 24.1я72

ISBN 978-5-358-12139-3

© ООО «Дрофа», 2001

© ООО «Дрофа», 2008, с изменениями

Глава первая

Строение атома

§ 1 Атом — сложная частица

Понятие «атом» пришло к нам из далекой античности, но совершенно изменило тот первоначальный смысл, который вкладывали в него древние греки (в переводе с греческого «атом» означает «неделимый»). Этимология названия «неделимый» отражает сущность атома с точностью до наоборот. Атом делим и состоит из элементарных частиц.

Сложность строения атома доказана фундаментальными открытиями, сделанными в конце XIX и начале XX в. в результате изучения природы катодных лучей (Дж. Томсон, 1897 г.), открытия явления фотоэффекта (А. Г. Столетов, 1889 г.), открытия радиоактивности химических элементов (А. Беккерель, М. Склодовская-Кюри, 1896—1899 гг.), определения природы α -частиц (эксперименты Э. Резерфорда, 1889—1900 гг.). Ученые пришли к заключению о том, что атомы обладают собственной структурой, имеют сложное строение.

Как же развивалась классическая теория строения атома?

В 1904 г. в работе «О структуре атома» Дж. Томсон дал описание своей модели, получившей образное название «сливового пудинга».

В 1911 г. Э. Резерфорд предложил **планетарную модель атома**.

В 1913 г. Н. Бор внес в планетарную модель атома Э. Резерфорда квантовые представления.

В 1932 г. была разработана протонно-нейтронная теория ядра, согласно которой ядра атомов состоят из протонов (1_1p) и нейтронов (1_0n).



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

Электроны, протоны и нейтроны называют элементарными частицами.

Каковы же свойства этих частиц?

Корпускулярно-волновые свойства микромира. Элементарные частицы, а также построенные из них атомные ядра, атомы и молекулы имеют ничтожно малые массы и размеры и поэтому обладают своими особыми свойствами, непохожими на те, которые имеют объекты окружающего нас *макромира*. Они образуют свой, специфический мир — *микромир*, описываемый законами квантовой механики, которые в значительной степени применимы для частиц с очень маленькими массами и очень большими скоростями.

Квантовая механика характеризует частицы микромира как объекты с двойственной природой — *корпускулярно-волновым дуализмом*: они являются одновременно и частицами (корпускулами), и волнами.

Корпускулярно-волновой дуализм объектов микромира подтвержден и экспериментально знакомыми вам из курса физики интерференцией и дифракцией электронов, протонов, нейтронов, атомов и т. д.

Электрон — частица, определяющая наиболее характерные химические свойства атомов и молекул. Двойственная природа электрона может быть подтверждена на опыте. Если электроны, испускаемые источником — катодом — пропускать через маленькие отверстия в пластинке, поставленной на их пути, то они, попадая на фотопластинку, вызывают ее почернение. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец, т. е. дифракционную картину (рис. 1).

Дифракционная картина включает в себя как *дифракцию* — огибание волной препятствия, так и *интерференцию*, т. е. наложение волн друг на друга. Эти явления доказывают наличие у электрона волновых свойств, так как только волны способны огибать препят-



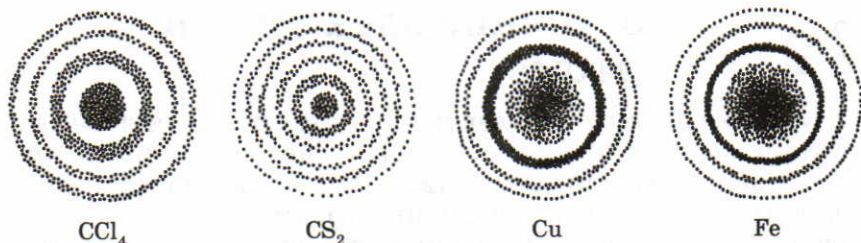


Рис. 1. Электронограммы газов (слева) и кристаллов (справа). Центральное пятно обусловлено нерассеянным пучком электронов, а кольца — электронами, рассеянными под разными углами

ствия и налагаться друг на друга в местах их встречи. Однако, попадая на фотослой, электрон дает почернение лишь в одном месте, что свидетельствует о наличии у него корпускулярных свойств. Будь он только волной, он более или менее равномерно засвечивал бы всю пластинку.

Вследствие дифракции электрон, пройдя отверстие, может в принципе попасть в любую точку фотопластинки, но с разной *вероятностью*, т. е. можно говорить о вероятности обнаружения электрона в той или иной области фотослоя, а в общем случае — в той или иной области пространства. Поэтому движение электрона и в атоме нельзя рассматривать как движение точечного заряда по строго определенной замкнутой траектории.

.....

- 1 Назовите те явления, которые прямо или косвенно доказывают, что атом — сложная частица.
- 2 Как развивалась классическая теория строения атома? Какие модели атомов вам известны? В чем их суть? В чем — недостатки?
- 3 Приведите примеры явлений, доказывающих двойственную (дуалистическую) природу частиц микромира.
- 4 В чем отличие объектов микро- и макромира?
- 5 Под элементарными (наименьшими) частицами понимают неделимые частицы. Как такое допущение соответствует утверждению физиков о том, что элементарная атомная частица — электрон — делима? Кстати, именно открытие делимости электрона было удостоено Нобелевской премии в 1998 г.

§ 2

Состояние электронов в атоме

Мы уже знаем, что электрон в атоме не имеет траектории движения, т. е. можно говорить лишь о *вероятности* нахождения его в пространстве вокруг ядра. Он может находиться в любой части этого пространства, окружающего ядро, и совокупность различных положений его рассматривают как *электронное облако* с определенной плотностью отрицательного заряда. Образно это можно представить себе так: если бы удалось через сотые или миллионные доли секунды сфотографировать положение электрона в атоме, как при фотофинише, то электрон на таких фотографиях был бы представлен в виде точек. При наложении бесчисленного множества таких фотографий получилась бы картина электронного облака с наибольшей плотностью там, где этих точек будет больше всего.

На рисунке 2 показан «разрез» такой электронной плотности в атоме водорода, проходящий через ядро, а штриховой линией ограничена сфера, внутри нее вероятность обнаружения электрона составляет 90%. Ближайший к ядру контур охватывает область пространства, в которой вероятность обнаружения электрона ~10%, вероятность же обнаружения электрона внутри второго от ядра контура составляет ~20%, внутри третьего — ~30% и т. д.

Поверхность, охватывающая ядро атома, за пределами которой вероятность пребывания электрона исчезающе мала, называется *граничной поверхностью* электронного облака. Граничная поверхность охватывает более 90% заряда электрона и передает форму электронного облака.

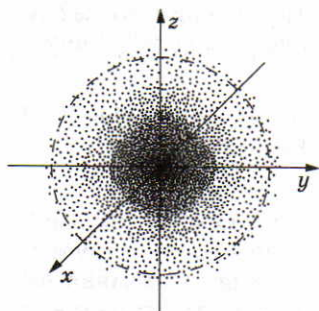


Рис. 2. Электронное облако атома водорода

Электронное облако и его граничную поверхность в атоме часто называют *атомной орбиталью*. Это модельное представление состояния электрона является графическим выражением решения некоторого волнового уравнения, описывающего движение электрона в атоме. Подробнее об этом вы узнаете при изучении химии в высшей школе.

Важнейшей характеристикой движения электрона в атоме является его энергия. Для харак-

теристики энергии электрона в атоме, формы электронного облака и некоторых других его свойств используют квантовые числа. Их значения указывают на наиболее вероятный «адрес» электрона в атоме.

Энергия электрона и размер электронного облака характеризуются главным квантовым числом n , которое принимает целочисленные значения: 1, 2, 3, 4,

Совокупность атомных орбиталей с одинаковым значением квантового числа называют *энергетическим уровнем*. Совокупность электронов, которые находятся на одном энергетическом уровне, — это *электронный слой*. Наименьшей энергией обладают электроны первого энергетического уровня. По сравнению с электронами первого уровня электроны последующих уровней будут иметь больший запас энергии. Следовательно, наименее прочно связаны с ядром атома электроны внешнего уровня. В многоэлектронных атомах энергия электронов зависит не только от главного квантового числа n , но также и от *орбитального (побочного) квантового числа l* . Оно может принимать любые целочисленные значения от нуля до $(n - 1)$: $l = 0, 1, 2, \dots, (n - 1)$.

Орбитальное квантовое число характеризует различные энергетические состояния электронов данного уровня (подуровни) и определяет форму электронного облака.

Орбитальное квантовое число	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

Электроны, характеризующиеся значениями побочного квантового числа 0, 1, 2, 3, называют соответственно s -электронами, p -электронами, d -электронами и f -электронами.

Электронное облако s -электрона обладает сферической симметрией, т. е. имеет форму шара. Электронное облако p -электрона имеет форму гантели или объемной восьмерки. Еще более сложную форму имеют d - и f -электронные облака.

На рисунке 3 приведены формы s -, p - и d -электронных облаков.

Подуровень с $l = 0$ в связи с шаровой симметрией электронной плотности s -облака имеет только один вариант ориентации в пространстве. Положение других облаков в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля характеризует *магнитное квантовое число m* .

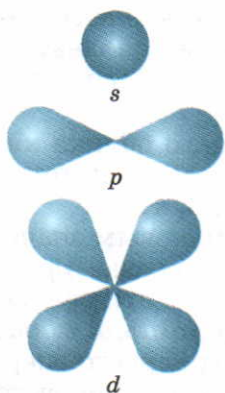


Рис. 3. Форма s -, p - и d -электронных облаков

Магнитное квантовое число m связано с орбитальным квантовым числом и может принимать значения от $+l$ до $-l$, включая 0. Так, для $l = 1$ магнитное квантовое число имеет три значения: $-1, 0, +1$. Таким образом, подуровень с $l = 1$ образован тремя p -орбиталями. Соответствующие облака ориентированы в атоме взаимно перпендикулярно, вдоль осей пространственных координат x, y, z . Если $l = 2$, то магнитное квантовое число m принимает пять значений: $-2, -1, 0, +1, +2$, такой подуровень образован пятью d -орбиталями, а подуровень с $l = 3$ образован соответственно семью f -орбиталями, имеющими следующие значения

магнитного квантового числа: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$.

Состояние электрона в атоме зависит также еще от одной его характеристики, называемой *спином* (от англ. spin — веретено). Спин электрона проявляется в том, что электрон ведет себя так, словно обладает собственным магнитным моментом за счет вращения вокруг «своей оси». Соответствующее этой характеристике электрона **спиновое квантовое число m_s** может принимать значения $+1/2$ или $-1/2$ в зависимости от того, параллельно или не параллельно магнитному полю, обусловленному движением электрона вокруг ядра, ориентируется магнитное поле электрона.

Таким образом, в современной модели атома состояние электрона определяется четырьмя параметрами, называемыми **квантовыми числами**: главным (n), орбитальным (l), магнитным (m) и спиновым (m_s).

Рассмотренный материал обобщен на рисунке 4 и в таблице 1.

Различные состояния электронов в атоме неравноценны и заполняются электронами определенным образом, подчиняясь основным закономерностям:

1. Принцип минимума энергии. В основном состоянии атома каждый электрон располагается так, чтобы его энергия была минимальной.

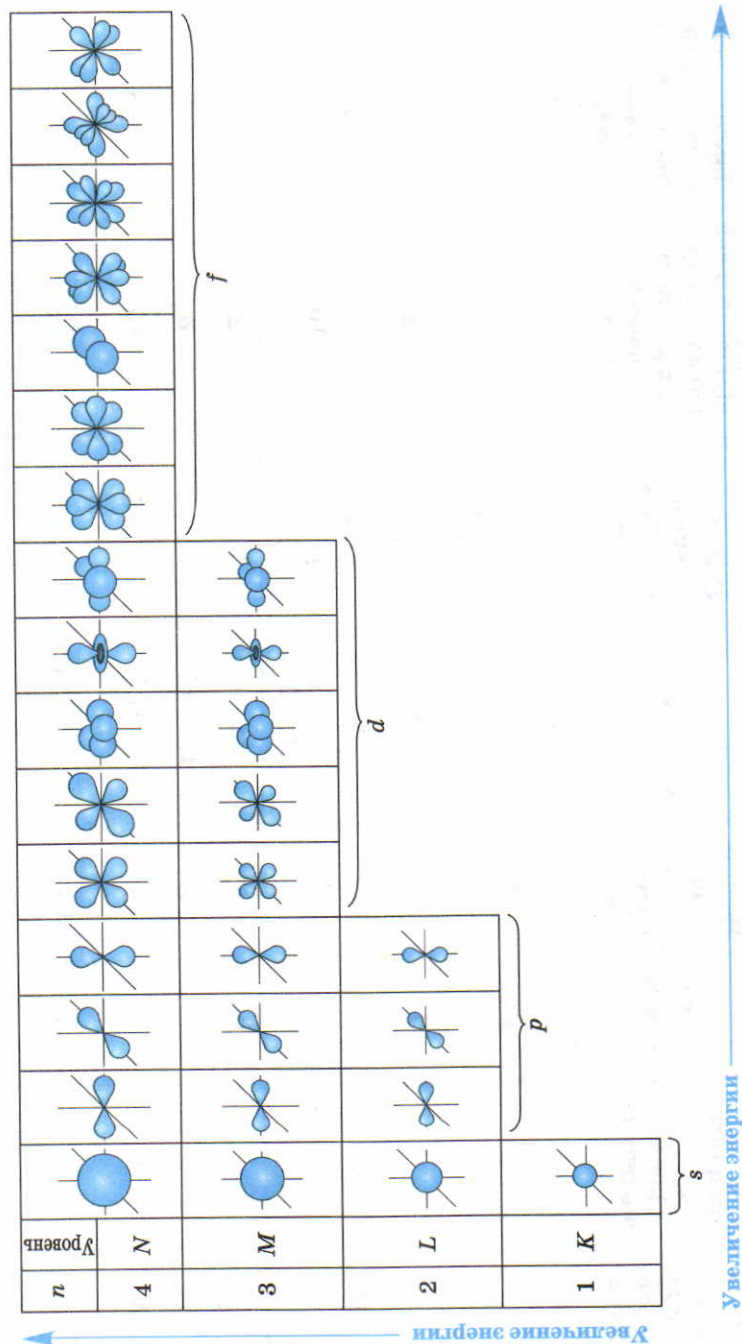


Рис. 4. Формы и размеры электронных облаков атомов элементов

Обозначение уровней	Энергетический уровень, значения n	Значения l	Энергетический подуровень	Значения m	Суммарное число орбиталей, n^2	Максимальное число электронов на энергетических подуровнях	Максимальное число электронов на энергетических уровнях, $2n^2$
K	1	0	s	0	1	2	2
L	2	0	s	0	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \end{matrix} \right\} 4$	2	8
		1	p	-1, 0, +1		6	
		0	s	0		2	
M	3	1	p	-1, 0, +1	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \right\} 9$	6	18
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2		10	
		0	s	0		2	
N	4	0	s	0	$\left. \begin{matrix} 1 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \end{matrix} \right\} 16$	2	32
		1	p	-1, 0, +1		6	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2		10	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3		14	

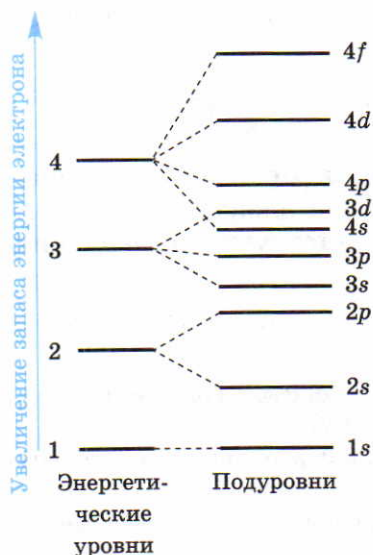


Рис. 5. Схема подразделения энергетических уровней на подуровни

Согласно правилу В. М. Клечковского, в основном состоянии электрон занимает уровень с наименьшим значением суммы $(n + l)$, причем сначала заполняется подуровень с наименьшим значением n .

Например, для атома кальция при распределении электронов по энергетическим уровням предпочтительнее $4s$ -состояние ($n + l = 4 + 0 = 4$), чем $3d$ -состояние ($n + l = 3 + 2 = 5$). А для атома скандия предпочтение следует отдать $3d$ -состоянию ($n + l = 3 + 2 = 5$), а не $4p$ -состоянию ($n + l = 4 + 1 = 5$), так как при одинаковых суммах квантовых чисел $(n + l)$ $3d$ -состояние имеет меньшее значение $n = 3$.

На рисунке 5 показана схема энергетических уровней и подуровней в порядке увеличения энергии электрона.

2. Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Поэтому любой атомной орбитали соответствуют максимум два электрона (у которых главное, орбитальное и магнитное квантовые числа одинаковы) с противоположными спинами. Используя этот принцип, можно подсчитать максимальное число электронных состояний N , соответствующих различным значениям главного квантового числа n : $N = 2n^2$.

3. Правило Гунда. Электроны в пределах одного подуровня располагаются так, чтобы суммарное спиновое число их было максимальным.

Таким образом, наиболее устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов с одинаковыми спинами. Напри-

мер, 3 электрона на p -подуровне будут распределяться так

$\begin{array}{|c|c|c|}\hline\uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline\end{array}$, но не так $\begin{array}{|c|c|c|}\hline\uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline\end{array}$ и не так $\begin{array}{|c|c|c|}\hline\uparrow & \downarrow & \uparrow \\ \hline\end{array}$.

В этой записи каждая атомная орбиталь обозначена клеткой (квантовой ячейкой), а электрон — стрелкой, направление которой соответствует направлению спина.

?

- 1 В настоящее время не принято говорить о вращении электрона вокруг атомного ядра. Почему?
- 2 Что такое электронное облако и как это понятие соотносится с понятием «орбиталь»?
- 3 Как с помощью электролиза определить заряд электрона?
- 4 Чем отличается $1s$ -орбиталь от $2s$ -орбитали?
- 5 Что такое главное квантовое число?
- 6 Какие значения n и l соответствуют состояниям электрона: а) $4s$; б) $5p$; в) $3d$?
- 7 Сколько энергетических подуровней образует: а) пятый энергетический уровень; б) третий энергетический уровень?

§ 3

Электронные конфигурации атомов химических элементов

Знание возможных состояний электрона в атоме, правило Клечковского, принцип Паули и правило Гунда позволяют рассмотреть электронную конфигурацию атома. Для этого используют электронные формулы.

Электронной формулой обозначают состояние электрона в атоме, указывая цифрой главное квантовое число, характеризующее его состояние, а буквой — орбитальное квантовое число. Число, показывающее, сколько электронов находится в данном состоянии, записывают справа сверху от буквы, обозначающей форму электронного облака.

Для атома водорода ($n = 1, l = 0, m = 0$) электронная формула будет такой: $1s^1$. Оба электрона следующего элемента гелия He характеризуются одинаковыми значениями n, l, m и отличаются лишь спинами. Электронная формула атома гелия $1s^2$. Электронная оболочка атома гелия завершена и очень устойчива. Гелий — благородный газ.

У элементов 2-го периода ($n = 2, l = 0$ или $l = 1$) заполняется сначала $2s$ -состояние, а затем p -подуровень второго энергетического уровня.

Электронная формула атома лития: $1s^2 2s^1$. Электрон $2s^1$ слабее связан с ядром атома (рис. 6), поэтому атом лития может легко отдавать его (как вы, очевидно, помните, этот процесс называется окислением), превращаясь в ион Li^+ .

В атоме бериллия четвертый электрон также занимает $2s$ -состояние: $1s^2 2s^2$. Два внешних электрона атома бериллия легко отрываются — Be при этом окисляется в катион Be^{2+} .

У атома бора появляется электрон в $2p$ -состоянии: $1s^2 2s^2 2p^1$. Далее у атомов углерода, азота, кислорода и фтора (в соответствии с правилом Гунда) идет заполнение $2p$ -подуровня, которое заканчивается у благородного газа неона: $1s^2 2s^2 2p^6$.

Если хотят подчеркнуть, что электроны на данном подуровне занимают квантовые ячейки поодиночке, в электронной формуле обозначение подуровня сопровождается ин-

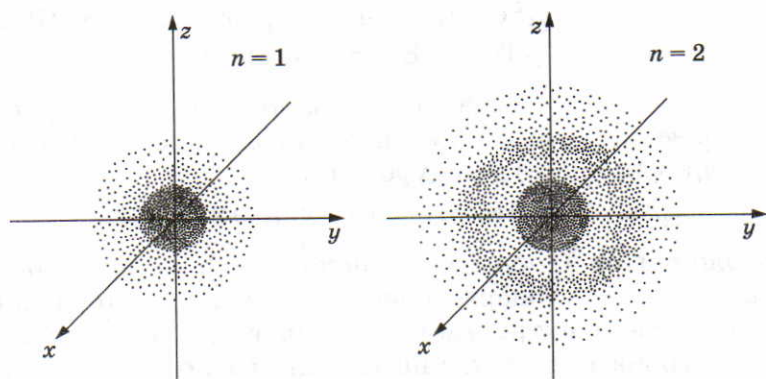
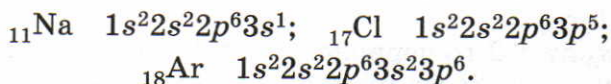


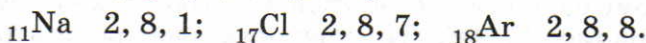
Рис. 6. Сечения $1s$ - и $2s$ -электронных облаков плоскостью, проходящей через ядро

декс. Например, электронная формула атома углерода $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$.

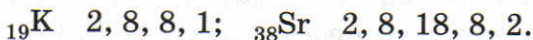
У элементов 3-го периода заполняется соответственно $3s$ -состояние ($n = 3, l = 0$) и $3p$ -подуровень ($n = 3, l = 1$). $3d$ -подуровень ($n = 3, l = 2$) при этом остается свободным:



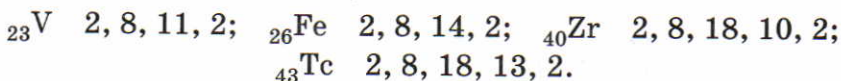
Иногда в схемах, изображающих распределение электронов в атомах, указывают только число электронов на каждом энергетическом уровне, т. е. записывают сокращенные электронные формулы атомов химических элементов, в отличие от приведенных выше полных электронных формул, например:



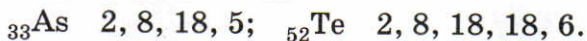
У элементов больших периодов (4-го и 5-го), в соответствии с правилом Клечковского, первые два электрона внешнего электронного слоя занимают соответственно $4s$ - ($n = 4, l = 0$) и $5s$ -состояния ($n = 5, l = 0$):



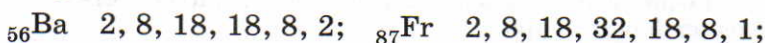
Начиная с третьего элемента каждого большого периода, последующие десять электронов поступают на предыдущие $3d$ - и $4d$ -подуровни соответственно (у элементов побочных подгрупп):



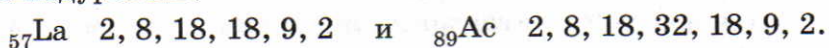
Как правило, когда будет заполнен предыдущий d -подуровень, тогда начнет заполняться внешний (соответственно $4p$ - и $5p$ -) p -подуровень:



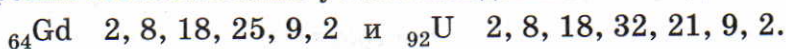
У элементов больших периодов — 6-го и незавершенного 7-го — энергетические уровни и подуровни заполняются электронами, как правило, так: первые два электрона поступают на внешний s -подуровень, например:



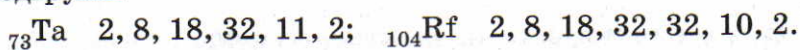
следующий один электрон (у La и Ac) — на предыдущий *d*-подуровень:



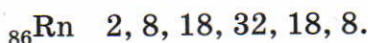
Затем последующие 14 электронов поступают на третий снаружи энергетический уровень на *4f*- и *5f*-подуровни соответственно у лантаноидов и актиноидов:



Затем снова начнет застраиваться второй снаружи энергетический уровень (*d*-подуровень) у элементов побочных подгрупп:

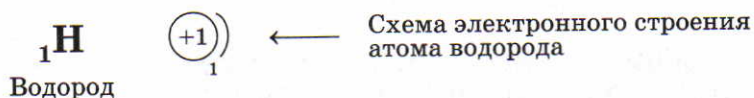


Только после полного заполнения десятью электронами *d*-подуровня будет снова заполняться внешний *p*-подуровень:



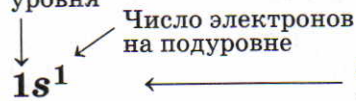
В заключение еще раз рассмотрим разные способы отображения электронных конфигураций атомов элементов по периодам таблицы Д. И. Менделеева.

Рассмотрим элементы **1-го периода** — водород и гелий.



Схемы электронного строения атомов показывают распределение электронов по энергетическим уровням.

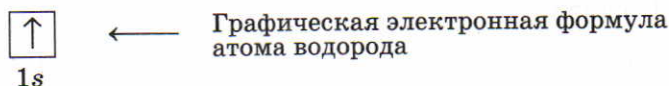
Обозначение
энергетического
уровня





← Электронная формула атома водорода (читается: «один-эс-один»)

↑
Обозначение подуровня

Электронные формулы атомов показывают распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням.



Графические электронные формулы атомов показывают распределение электронов не только по уровням и подуровням, но и по квантовым ячейкам (атомным орбиталям).

${}^2\text{He}$		$1s^2$	
Гелий	Схема электронного строения атома гелия	Электронная формула атома гелия	Графическая электронная формула атома гелия

В атоме гелия первый электронный слой завершен — в нем 2 электрона.

Водород и гелий — *s-элементы*, у этих атомов заполняется электронами $1s$ -подуровень.

У всех элементов **2-го периода** первый электронный слой заполнен, и электроны заполняют $2s$ - и $2p$ -состояния в соответствии с принципом наименьшей энергии (сначала s -, а затем p -) и правилами Паули и Хунда (табл. 2).

В атоме неона второй электронный слой завершен — в нем 8 электронов.

СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ 2-ГО ПЕРИОДА

Таблица 2

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Графическая электронная формула
${}^3\text{Li}$ Литий		$1s^2 2s^1$	
${}^4\text{Be}$ Бериллий		$1s^2 2s^2$	

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронно- го строения	Электрон- ная формула	Графическая электронная формула
${}^5\text{B}$ Бор	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+5) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 3 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
${}^6\text{C}$ Углерод	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+6) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 4 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
${}^7\text{N}$ Азот	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+7) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 5 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
${}^8\text{O}$ Кислород	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+8) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 6 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^4$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
${}^9\text{F}$ Фтор	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+9) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 7 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$
${}^{10}\text{Ne}$ Неон	$\begin{array}{c} K \ L \\ (+10) \quad \left. \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \\ 2 \ 8 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6$	$\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad \boxed{} \quad \boxed{} \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 2s \\ \boxed{\uparrow\downarrow} \quad 1s \end{array}$

Литий Li, бериллий Be — *s*-элементы.

Бор В, углерод С, азот N, кислород О, фтор F, неон Ne — *p*-элементы, у этих атомов заполняется электронами *p*-подуровень.

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронная формула	Графическая электронная формула
$_{11}\text{Na}$ Натрий	$\begin{array}{c} KLM \\ (+11) \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ 2 \quad 8 \quad 1 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	
$_{13}\text{Al}$ Алюминий	$\begin{array}{c} KLM \\ (+13) \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ 2 \quad 8 \quad 3 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	
$_{18}\text{Ar}$ Аргон	$\begin{array}{c} KLM \\ (+18) \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ \quad \quad \text{)} \\ 2 \quad 8 \quad 8 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	

У атомов элементов **3-го периода** первый и второй электронные слои завершены, поэтому заполняется третий электронный слой, в котором электроны могут занимать $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -состояния (табл. 3).

У атома магния достраивается $3s$ -подуровень. Натрий Na и магний Mg — *s-элементы*.

У алюминия и последующих за ним элементов заполняется электронами $3p$ -подуровень.

В атоме аргона на внешнем слое (третьем электронном слое) 8 электронов. Как внешний слой, он завершен, но всего в третьем электронном слое, как вы уже знаете, может быть 18 электронов, а это значит, что у элементов 3-го периода остается незаполненным $3d$ -состояние.

Все элементы от алюминия Al до аргона Ar — *p*-элементы.

s- и *p*-элементы образуют главные подгруппы в Периодической системе.

У атомов элементов 4-го периода — калия и кальция — появляется четвертый энергетический уровень, заполняется 4*s*-подуровень (табл. 4), так как, согласно правилу Клечковского, он имеет меньшую энергию, чем 3*d*-подуровень. Для упрощения графических электронных формул атомов элементов 4-го периода:

1) обозначим условно графическую электронную формулу аргона так: $\boxed{\text{Ar}}$;

2) не будем изображать подуровни, которые у этих атомов не заполняются.

СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ 4-ГО ПЕРИОДА

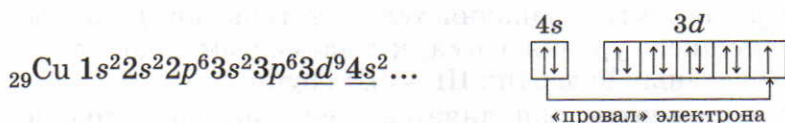
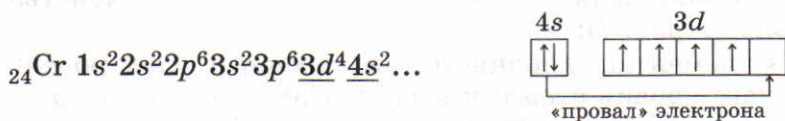
Таблица 4

Символ элемента, порядковый номер, название	Схема электронного строения	Электронные формулы	Графическая электронная формула
¹⁹ K Калий	$\begin{matrix} KLMN \\ (+19) \text{))))) \\ 2881 \end{matrix}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$\boxed{\text{Ar}} 4s^{\uparrow}$
²⁰ Ca Кальций	$\begin{matrix} KLMN \\ (+20) \text{))))) \\ 2882 \end{matrix}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	$\boxed{\text{Ar}} 4s^{\uparrow\downarrow}$
²¹ Sc Скандий	$\begin{matrix} KLMN \\ (+21) \text{))))) \\ 2892 \end{matrix}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	$\boxed{\text{Ar}} 4s^{\uparrow\downarrow} 3d^{\uparrow}$
²² Ti Титан	$\begin{matrix} KLMN \\ (+22) \text{))))) \\ 28102 \end{matrix}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$	$\boxed{\text{Ar}} 4s^{\uparrow\downarrow} 3d^{\uparrow\uparrow}$

Символ элемента, порядко- вый номер, название	Схема электрон- ного строения	Электронные формулы	Графическая электронная формула
^{23}V Ванадий	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+23) \text{))))) \\ 28112 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$	
^{24}Cr Хром	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+24) \text{))))) \\ 28131 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	
и т. д.			
^{29}Cu Медь	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+29) \text{))))) \\ 28181 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	
^{30}Zn Цинк	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+30) \text{))))) \\ 28182 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	
^{31}Ga Галлий	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+31) \text{))))) \\ 28183 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	
^{36}Kr Криптон	$\begin{array}{c} KLMN \\ (+36) \text{))))) \\ 28188 \end{array}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ или $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$	

Калий К и кальций Са — *s-элементы*, входящие в главные подгруппы. У атомов от скандия Sc до цинка Zn заполняется электронами *3d*-подуровень. Это *3d-элементы*. Они входят в *побочные подгруппы*, у них заполняется предвнешний электронный слой, их относят к *переходным элементам*.

Обратите внимание на строение электронных оболочек атомов хрома и меди. В них происходит «провал» одного электрона с 4s- на 3d-подуровень, что объясняется большей энергетической устойчивостью образующихся при этом электронных конфигураций $3d^5$ и $3d^{10}$:



В атоме цинка третий энергетический уровень завершен, в нем заполнены все подуровни — 3s, 3p и 3d, всего на них 18 электронов.

У следующих за цинком элементов продолжает заполняться четвертый энергетический уровень, 4p-подуровень.

Элементы от галлия Ga до криптона Kr — *p-элементы*.

У атома криптона Kr внешний слой (четвертый) завершен, имеет 8 электронов. Но всего в четвертом электронном слое, как вы знаете, может быть 32 электрона; у атома криптона пока остаются незаполненными 4d- и 4f-состояния.

У элементов **5-го периода**, в соответствии с правилом Клечковского, идет заполнение подуровней в следующем порядке: $5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$. И также встречаются исключения, связанные с «провалом» электронов, у ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{46}\text{Pd}$, ${}_{47}\text{Ag}$.

В **6-м и 7-м периодах** появляются *f-элементы*, т. е. элементы, у которых идет заполнение соответственно 4f- и 5f-подуровней третьего снаружи энергетического уровня.

4f-Элементы называют **лантаноидами**.

5f-Элементы называют **актиноидами**.

Порядок заполнения электронных подуровней в атомах элементов 6-го периода: ${}_{55}\text{Cs}$ и ${}_{56}\text{Ba}$ — 6s-элементы; ${}_{57}\text{La} \dots 6s^2 5d^1$ — 5d-элемент; ${}_{58}\text{Ce}$ — ${}_{71}\text{Lu}$ — 4f-элементы; ${}_{72}\text{Hf}$ — ${}_{80}\text{Hg}$ — 5d-элементы; ${}_{81}\text{Tl}$ — ${}_{86}\text{Rn}$ — 6p-элементы. Но и здесь встречаются элементы, у которых «нарушается» порядок заполнения энергетических подуровней, что,

например, связано с большей энергетической устойчивостью наполовину и полностью заполненных f -подуровней, т. е. nf^7 и nf^{14} .

В зависимости от того, какой подуровень атома заполняется электронами последним, все элементы, как вы уже поняли, делят на четыре электронных семейства или блока (рис. 7):

1) **s -элементы**; заполняется электронами s -подуровень внешнего уровня атома; к s -элементам относят водород, гелий и элементы главных подгрупп I и II групп;

2) **p -элементы**; заполняется электронами p -подуровень внешнего уровня атома; к p -элементам относят элементы главных подгрупп III—VIII групп;

3) **d -элементы**; заполняется электронами d -подуровень предвнешнего уровня атома; к d -элементам относят элементы побочных подгрупп I—VIII групп, т. е. элементы вставных декад больших периодов, расположенные между s - и p -элементами. Их также называют переходными элементами;

4) **f -элементы**; заполняется электронами f -подуровень третьего снаружи уровня атома; к ним относят лантаноиды и актиноиды.

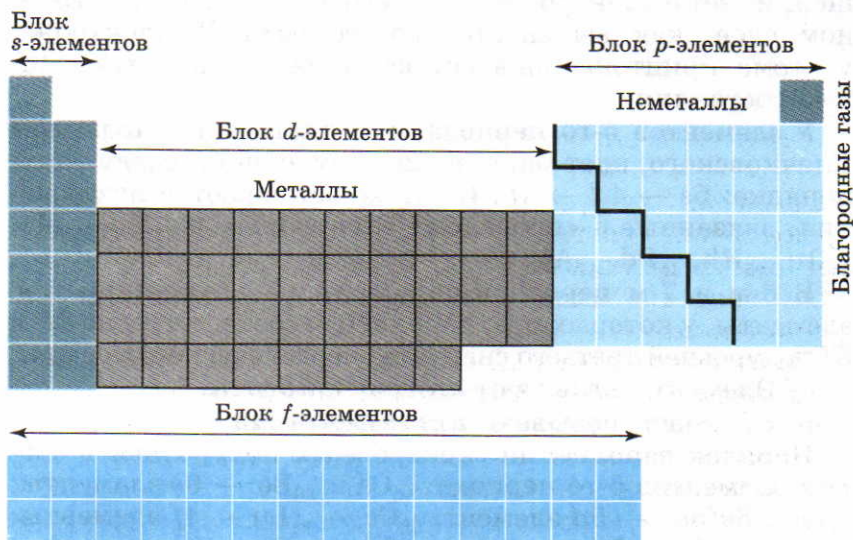


Рис. 7. Деление Периодической системы (таблицы) на блоки элементов



- 1 Составьте схемы электронного строения, электронные формулы и графические электронные формулы атомов следующих химических элементов:
а) кальция; г) ниобия;
б) железа; д) гафния;
в) циркония; е) золота.
- 2 Напишите электронную формулу элемента № 110, используя символ соответствующего благородного газа.
- 3 Что такое «провал» электрона? Приведите примеры элементов, у которых это явление наблюдается, запишите их электронные формулы.
- 4 Как определяется принадлежность химического элемента к тому или иному электронному семейству?
- 5 Сравните электронную и графическую электронную формулы атома серы. Какую дополнительную информацию содержит последняя формула?

§ 4

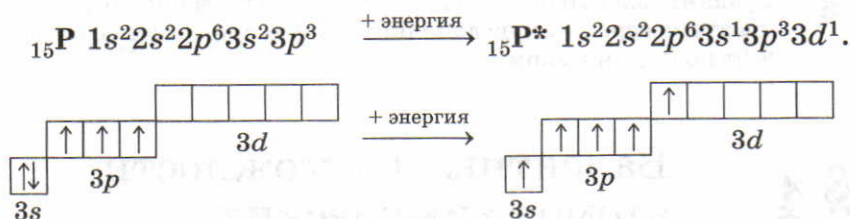
Валентные возможности атомов химических элементов

Структура наружных энергетических уровней атомов химических элементов и определяет в основном свойства их атомов. Эти уровни называют *валентными*. Электроны этих уровней, а иногда и предвнешних уровней могут принимать участие в образовании химических связей. Такие электроны также называют *валентными*.

Валентность атома химического элемента определяется в первую очередь **числом неспаренных электронов**, принимающих участие в образовании химической связи.

Валентные электроны атомов элементов главных подгрупп занимают *s*- и *p*-подуровни внешнего энергетического уровня. У элементов побочных подгрупп, кроме лантаноидов и актиноидов, валентные электроны расположены на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетического уровня.

Для того чтобы верно оценить валентные возможности атомов химических элементов, нужно рассмотреть распределение электронов в них по энергетическим уровням и подуровням и определить число неспаренных электронов в соответствии с принципом Паули и правилом Хунда для невозбужденного (основного, или стационарного) состояния атома и для возбужденного. Говорят, что атом находится в возбужденном состоянии, если он получил дополнительную энергию, в результате чего произошло распаривание электронов внешнего слоя и переход их в другие, не самые энергетически выгодные состояния. Атом в возбужденном состоянии обозначают соответствующим символом элемента со звездочкой. Например, рассмотрим валентные возможности атомов фосфора в стационарном и возбужденном состояниях:

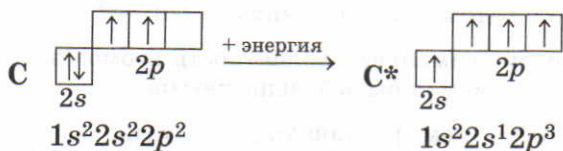


В невозбужденном состоянии атом фосфора имеет три неспаренных электрона на p -подуровне. При переходе атома в возбужденное состояние один из пары электронов $3s$ -подуровня переходит на $3d$ -подуровень. Валентность фосфора при этом изменяется с трех (в основном состоянии) до пяти (в возбужденном состоянии).

Разъединение спаренных электронов требует затрат энергии. Вместе с тем расход энергии на перевод атома в возбужденное состояние компенсируется энергией, выделяющейся при образовании химических связей неспаренными электронами.

Так, атом углерода в стационарном состоянии имеет два неспаренных электрона. Следовательно, с их участием могут образоваться две общие электронные пары, осуществляющие две ковалентные связи. Однако вам хорошо известно, что во многих неорганических и во всех органических соединениях присутствуют атомы четы-

рехвалентного углерода. Очевидно, что его атомы образовали четыре ковалентные связи в этих соединениях, находясь в возбужденном состоянии.



Затраты энергии на возбуждение атомов углерода с избытком компенсируются энергией, выделяющейся при образовании двух дополнительных ковалентных связей. Так, для перевода атомов углерода из стационарного состояния $2s^2 2p^2$ в возбужденное — $2s^1 2p^3$ требуется затратить около 400 кДж/моль энергии. Но при образовании С—Н-связи в предельных углеводородах выделяется 360 кДж/моль. Следовательно, при образовании двух молей С—Н-связей выделится 720 кДж, что превышает энергию перевода атомов углерода в возбужденное состояние на 320 кДж/моль.

В заключение следует отметить, что валентные возможности атомов химических элементов далеко не исчерпываются числом неспаренных электронов в стационарном и возбужденном состояниях атомов. Если вы вспомните донорно-акцепторный механизм образования ковалентных связей, то вам станут понятны и две другие валентные возможности атомов химических элементов, которые определяются наличием свободных атомных орбиталей и неподеленных электронных пар, способных дать ковалентную химическую связь по донорно-акцепторному механизму. Вспомните образование иона аммония NH_4^+ . (Более подробно мы рассмотрим реализацию этих валентных возможностей атомами химических элементов при изучении химической связи.)

Сделаем общий вывод. Валентные возможности атомов химических элементов определяются: 1) числом неспаренных электронов (одноэлектронных атомных орбиталей); 2) наличием свободных атомных орбиталей и неподеленных пар электронов на валентном энергетическом уровне.



- 1 Какими тремя факторами определяются валентные возможности атомов химических элементов?
- 2 Почему максимальная валентность атомов элементов 2-го периода не может быть больше четырех?
- 3 Вспомните, чем различаются понятия «валентность» и «степень окисления». Что между ними общего?
- 4 Укажите валентность и степень окисления атомов азота в ионе аммония NH_4^+ .
- 5 Определите валентность и степень окисления атомов углерода в веществах с формулами C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 .
- 6 Определите валентность и степень окисления атомов в веществах с формулами N_2 , NF_3 , NH_3 , H_2O_2 , OF_2 , O_2F_2 .
- 7 Определите валентные возможности атомов серы и хлора в основном и возбужденном состояниях.

§ 5

Периодический закон, Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и строение атома

Периодический закон и Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева — основа современной химии. Они относятся к таким научным закономерностям, которые отражают явления, реально существующие в природе, и поэтому никогда не потеряют своего значения.

Их открытие было подготовлено ходом истории развития химии, однако потребовалась гениальность Д. И. Менделеева, его дар научного предвидения, чтобы эти закономерности были сформулированы и графически представлены в виде таблицы. Мы будем пользоваться современными синонимами тех терминов, которые применял великий русский химик.

Предпосылки открытия Периодического закона Д. И. Менделеевым

Накопление фактологического материала

Ко времени открытия Периодического закона было известно 63 химических элемента, описаны состав и свойства их многочисленных соединений.

Работы ученых — предшественников Д. И. Менделеева

Ученые неоднократно предпринимали попытки классифицировать химические элементы, привести сведения о них в систему. К концу 60-х гг. XIX в. насчитывалось более 50 различных вариантов классификации химических элементов (среди них: классификация Берцелиуса на металлы и неметаллы, триады Деберейнера, спираль Шанкуртуа, октавы Ньюлендса, таблица Мейера и др.).

Большинство ученых пытались выявить связь между химическими свойствами элементов и их соединений и атомной массой. Но создать классификацию, включающую все известные в то время химические элементы, не удалось. Ни одна из попыток не привела к созданию *системы*, отражающей взаимосвязь элементов и выявляющей природу их сходства и различия. Открытие Периодического закона и построение Периодической системы химических элементов — заслуга великого русского ученого Д. И. Менделеева.

В отличие от работ предшественников, предложенная Д. И. Менделеевым таблица Периодической системы химических элементов имела



Рис. 8. Первоначальный вариант Периодической системы, воспроизведенный на здании в Санкт-Петербурге, где работал Д. И. Менделеев

четкую структуру в виде групп и периодов (с рядами), в которой нашлось место не только для всех известных в то время элементов, но были оставлены пустые места для еще не открытых (рис. 8). Система Д. И. Менделеева позволила не только предсказать существование неизвестных элементов, но и предугадать их свойства, исправить неверно определенные атомные массы уже известных элементов.

Съезд химиков в Карлсруэ

Третьей предпосылкой открытия Периодического закона послужили решения международного съезда химиков в г. Карлсруэ в 1860 г., когда окончательно утвердилось атомно-молекулярное учение, были приняты первые единые определения понятий молекулы и атома, а также атомного веса, который мы теперь называем относительной атомной массой (A_r). Именно это понятие как неизменную характеристику атомов химических элементов Д. И. Менделеев положил в основу своей классификации. Он писал: «Масса вещества есть именно такое свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными их весами — с другой».

Предшественники Д. И. Менделеева сравнивали между собой только сходные элементы, а поэтому и не смогли открыть Периодический закон. В отличие от них, Д. И. Менделеев обнаружил периодичность в изменении свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания величин их атомных масс, сравнивая между собой все известные ему, в том числе и несходные, элементы.

Д. И. Менделеев в своем открытии опирался на четко сформулированные исходные положения:

- общее неизменное свойство атомов всех химических элементов — их атомная масса;
- свойства химических элементов зависят от их атомных масс;
- форма этой зависимости — периодическая.

Рассмотренные выше предпосылки можно назвать объективными, т. е. не зависящими от личности учено-

го, так как они были обусловлены историческим развитием химии как науки.

Но без личностных качеств великого химика, которые составляют четвертую, субъективную предпосылку открытия Периодического закона, вряд ли он был бы открыт в 1869 г. Если бы его открыл какой-нибудь другой химик, вероятно, это произошло бы намного позже. Энциклопедичность знаний, научная интуиция, умение обобщать, постоянное стремление к познанию неведомого, дар научного предвидения Д. И. Менделеева сыграли свою немалую роль в открытии Периодического закона.

Открытие Д. И. Менделеевым Периодического закона

В основу своей работы по классификации химических элементов Д. И. Менделеев положил два их основных и постоянных признака: *величину атомной массы и свойства*. Он выписал на карточки все известные сведения об открытых и изученных в то время химических элементах и их соединениях. Сопоставляя эти сведения, ученый составил *естественные группы* сходных по свойствам элементов, сравнение которых между собой показало, что даже элементы несходных групп имеют объединяющие их признаки. Например, близки по значениям атомные массы фтора и натрия, хлора и калия (инертные газы еще не были известны), следовательно, щелочные металлы и галогены можно поставить рядом, выстраивая химические элементы в порядке возрастания атомных масс. Так Д. И. Менделеев объединил естественные группы химических элементов в единую систему. При этом он обнаружил, что свойства элементов изменяются в пределах определенных их совокупностей *линейно* (монотонно возрастают или убывают), а затем повторяются *периодически*, т. е. через определенное число элементов встречаются сходные. Ученый выделил *периоды*, в которых свойства химических элементов и образованных ими веществ закономерно изменяются. Рассмотрев эти изменения, используя современные термины.

1. Металлические свойства простых веществ, наиболее ярко выраженные у щелочных металлов, ослабевают



Менделеев Дмитрий Иванович (1834—1907)

Великий русский ученый, один из основоположников современной химии. Создатель естественной классификации химических элементов — Периодической системы, явившейся выражением Периодического закона. Написал учебник «Основы химии», в котором впервые всю неорганическую химию изложил на основе Периодического закона. Он автор химической теории растворов. В своих трудах много внимания уделял развитию отечествен-

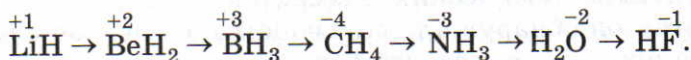
ной промышленности и химизации сельского хозяйства.

Д. И. Менделеев доказывал необходимость создания химических производств: соды, серной кислоты, минеральных удобрений. Обосновывал идеи подземной газификации угля и применение кислорода в металлургической промышленности. Предложил способ непрерывной переработки нефти, а также оригинальную теорию ее происхождения.

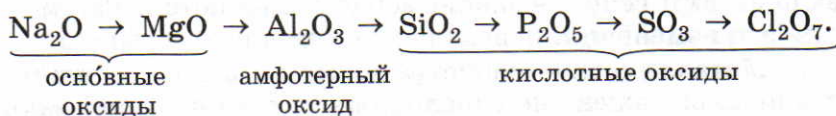
и сменяются неметаллическими, которые наиболее ярко выражены у галогенов.

2. Значение степени окисления атомов элементов в высших оксидах возрастает от +1 до +7 (+8 только для Os и Ru).

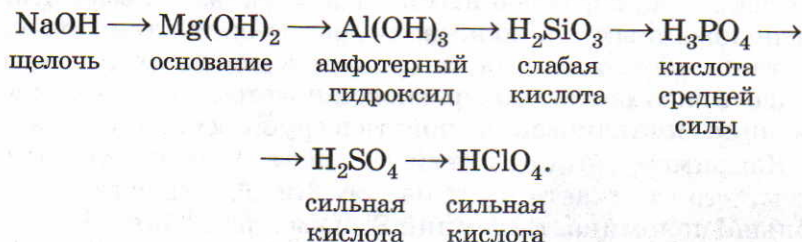
3. Значение степени окисления атомов элементов в гидридах (соединениях металлов с водородом) и в летучих водородных соединениях возрастает сначала от +1 до +3 и затем от -4 до -1. Например:



4. Основные оксиды, образованные химическими элементами начала периода, сменяет амфотерный оксид и далее — кислотные оксиды, свойства которых усиливаются:



5. Гидроксиды-основания через амфотерный гидроксид сменяются все более сильными гидроксидами-кислотами. Например:



На основании этих наблюдений Д. И. Менделеев сформулировал Периодический закон, который в соответствии с принятой в настоящее время терминологией звучит так:



свойства химических элементов и образованных ими веществ находятся в периодической зависимости от их относительных атомных масс.

Днем рождения великого закона считается 1 марта 1869 г.

Для иллюстрации этого закона мы использовали рассмотренные периодичности (дискретности, прерывистости через определенные промежутки) только по горизонтали. Однако Периодический закон и Периодическая система гораздо более богаты периодическими закономерностями: кроме рассмотренной *горизонтальной* (по периодам) периодичности, есть также периодичность *вертикальная* (по группам) и *диагональная*.

Вам уже хорошо знакома вертикальная периодичность: в группах (главных подгруппах) с ростом порядковых номеров элементов усиливаются металлические свойства образуемых ими простых веществ и ослабевают неметаллические свойства; усиливается основной характер оксидов и гидроксидов; уменьшается прочность летучих водородных соединений и соответственно усиливаются их кислотные свойства.

Под диагональной периодичностью понимают повторяемость сходства химических свойств простых веществ

и соединений элементов, расположенных по диагонали друг от друга в Периодической системе.

Сходство в свойствах между простыми веществами и соединениями, образованными химическими элементами, расположенными по диагонали, объясняется тем, что нарастание неметаллических свойств в периодах слева направо приблизительно уравнивается эффектом увеличения металлических свойств в группах сверху вниз.

Например, металл литий Li похож на магний Mg во всем, что отличает его от натрия Na. Аналогично бор B больше напоминает кремний Si, чем алюминий Al.

Группа \ Период	I	II	III	IV	V
2	Li	Be	B	C	N
3	Na	Mg	Al	Si	P

К числу общих химических свойств у лития Li и магния Mg следует отнести их способность легко воспламеняться, неустойчивость их нитратов и карбонатов, малую растворимость в воде фторидов, фосфатов и силикатов.

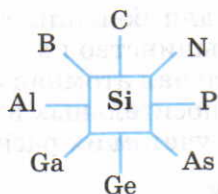
Диагональное сходство бериллия Be и алюминия Al выражается в том, что оба металла одинаково реагируют с кислотами и щелочами, а их оксиды и гидроксиды амфотерны.

Бор и кремний образуют похожие простые вещества, которые инертны и тугоплавки, а оксиды и гидроксиды обладают кислотными свойствами. Бор, подобно углероду и кремнию, образует летучие водородные соединения, по способам получения и свойствам аналогичные кремневодородам (силанам): B_2H_6 , B_4H_{10} и т. д.

Лучше всего диагональную периодичность свойств неметаллов характеризует хорошо известная вам диагональ B — Si — As — Te — At, которая условно делит элементы на металлы и неметаллы, или диагональ C — P — Se — I.

Две диагонали: Al — Ge — Sb и Zn — In — Pb — включают элементы, оксиды и гидроксиды которых обладают амфотерными свойствами.

Если объединить горизонтальную, вертикальную и диагональную периодичности, то можно получить «звездную периодичность», например:



Именно учет всех видов периодичности позволил Д. И. Менделееву не только предсказать, описать свойства веществ, образованных еще не открытыми химическими элементами, но и указать пути их открытия, природные источники (руды и соединения), из которых могли быть получены соответствующие простые вещества.

Периодический закон и строение атома

Формулировка закона, данная Д. И. Менделеевым, не могла быть точной и полной с современной точки зрения, так как она соответствовала состоянию науки на тот период времени, когда не было известно строение атома. Поэтому новые научные открытия вступили с ней в противоречие. Например, было установлено, что массы атомов одного элемента могут быть различными. Эти различные виды атомов одного химического элемента называли *изотопами*.



Изотопы — разновидности атомов одного и того же химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа.

Сумму чисел протонов и нейтронов в ядре атома называют *массовым числом* и обозначают буквой *A*. Очевидно, что ядра изотопов одного химического элемента имеют одинаковое число протонов, но различаются числом содержащихся в них нейтронов. Следовательно,



химический элемент — это вид атомов, характеризующихся одинаковым зарядом ядра, т. е. содержащих одинаковое число протонов.

Изотопы известны для большинства химических элементов. В природе большинство их существует в виде смеси изотопов. Относительная атомная масса элемента равна среднему значению относительных атомных масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности.

ИЗОТОПЫ НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 5

Элемент	Изотоп	Распространенность в природе (в % по массе)
Хлор	^{35}Cl	75
	^{37}Cl	25
Железо	^{54}Fe	5,8
	^{56}Fe	91,7
	^{57}Fe	2,2
	^{58}Fe	0,3
Бром	^{79}Br	50,0
	^{81}Br	50,0
Кальций	^{40}Ca	96,9
	^{42}Ca	0,7
	^{43}Ca	0,1
	^{44}Ca	2,1
	^{48}Ca	0,2

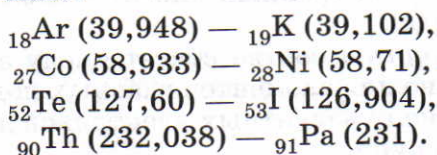
Данные об изотопах некоторых химических элементов приведены в таблице 5, указаны их массы и процентное содержание в природе (по массе).

В Периодической системе под символами химических элементов приведены *средневзвешенные* значения относительных атомных масс их изотопов. Эти значения можно рассчитать, зная массовое число каждого изотопа и массовую долю его в природной смеси. Так,

$$A_r(\text{Cl}) = 35 \cdot 0,75 + 37 \cdot 0,25 = 35,5.$$

Наличие изотопов доказывает, что свойства химических элементов определяются не столько их атомной


массой, как предполагал Д. И. Менделеев, сколько зарядом атомных ядер. Этим и объясняется положение в Периодической системе четырех пар элементов, размещенных с нарушением принципа возрастания относительных атомных масс:



В том-то и гениальность, проявление научной интуиции великого русского химика, что он в указанных случаях предпочел расположить элементы по сходству в свойствах, предугадал истинный порядок размещения химических элементов по возрастанию зарядов их атомных ядер, хотя о строении их атомов ничего не знал.

Впервые физический смысл порядкового (атомного) номера раскрыл голландец Ван-ден-Брук, который теоретически доказал, что *порядковый номер химического элемента равен заряду ядра его атома*. Гипотеза Ван-ден-Брука была экспериментально подтверждена англичанином Г. Мозли.

Открытие изотопов и закономерность Ван-ден-Брука—Мозли позволили дать другое, современное определение Периодического закона:



свойства химических элементов и образуемых ими веществ находятся в периодической зависимости от зарядов их атомных ядер.

Периодическая система химических элементов и строение атома

Периодическая система химических элементов графически отображает Периодический закон. Каждое число в ней характеризует какую-либо особенность в строении атомов:

а) *порядковый (атомный) номер* химического элемента указывает на заряд его атомного ядра, т. е. на число протонов, содержащихся в нем, а так как атом электронейтрален, то и на число электронов, находящихся

вокруг атомного ядра. Число нейтронов определяют по формуле $N = A - Z$, где A — массовое число, Z — порядковый номер элемента;

б) номер периода соответствует числу энергетических уровней (электронных слоев) в атомах элементов данного периода;

в) номер группы соответствует числу электронов на внешнем уровне для элементов главных подгрупп и максимальному числу валентных электронов для элементов побочных подгрупп.

В свете строения атома можно объяснить причины изменения свойств химических элементов и образованных ими веществ. В периоде с увеличением зарядов атомных ядер элементов (слева направо) металлические свойства ослабевают, а неметаллические усиливаются в силу того, что:

а) возрастает число электронов на внешнем энергетическом уровне атома;

б) число энергетических уровней в атомах в пределах периода остается постоянным;

в) уменьшается радиус атомов.

В группах (главная подгруппа) с увеличением зарядов атомных ядер элементов (сверху вниз) металлические свойства усиливаются, неметаллические ослабевают. Это объясняется тем, что:

- число электронов на внешнем уровне атомов остается одинаковым;

- увеличивается число энергетических уровней в атоме;

- увеличивается радиус атомов.


В больших периодах изменения происходят медленнее, так как, начиная с третьего элемента, у атомов достраивается не внешний энергетический, а предвнешний уровень с 8 до 18 электронов (у элементов побочных подгрупп) и лишь затем заполняется внешний уровень с 2 до 8 электронов (у элементов главных подгрупп).

В «сверхбольших» периодах (6-м и 7-м, незавершенном) эти изменения происходят еще медленнее, так как у лантаноидов и актиноидов достраивается не внешний или предвнешний уровень, а третий снаружи уровень — с 18 до 32 электронов. Поэтому свойства этих элементов так похожи на свойства лантана La и актиния Ac, а также сходны между собой. Это объясняется тем, что свойства элементов и образуемых ими веществ зависят в пер-

вую очередь от строения внешнего энергетического уровня атомов, меньше — от строения предвнешнего и почти не зависят от строения внутренних уровней.

Природа каждого элемента, т. е. присущие только ему свойства атомов, простых веществ, соединений, зависит прежде всего от заряда ядра его атомов. Заряд обуславливает и строение электронной оболочки атома. Но величины зарядов ядер атомов элементов в Периодической системе Д. И. Менделеева изменяются монотонно — увеличиваются от +1 у водорода до +110 у элемента № 110*, поэтому прямой причиной периодического изменения свойств элементов это явление быть не может.

Причина периодичности — изменение *строения внешних электронных слоев атомов*. Так, у всех щелочных металлов внешний энергетический уровень занят одним s-электроном, поэтому их свойства так похожи. Но они не одинаковы, степень их проявления разная, потому что этот единственный внешний электрон находится на разном удалении от ядра у атомов каждого из щелочных металлов:

Символ элемента	${}_3\text{Li}$	${}_{11}\text{Na}$	${}_{19}\text{K}$	${}_{37}\text{Rb}$	${}_{55}\text{Cs}$	${}_{87}\text{Fr}$
Электронная формула внешнего электронного слоя	$\dots 2s^1$	$\dots 3s^1$	$\dots 4s^1$	$\dots 5s^1$	$\dots 6s^1$	$\dots 7s^1$
						
Усиление металлических свойств						

Вывод — третья, причинно-следственная формулировка Периодического закона:



свойства химических элементов и образованных ими веществ находятся в периодической зависимости от строения внешних электронных слоев атомов.

Сведения о горизонтальной и вертикальной зависимостях свойств атомов, простых веществ и соединений, образованных элементами, представлены в таблице 6.

* В современный вариант Периодической системы Д. И. Менделеева пока не включены полученные в последнее время химические элементы.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ АТОМОВ,
ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ
И СОЕДИНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Таблица 6

Формы существования химического элемента и их свойства		Изменение свойств	
		в главных подгруппах ↓	в периодах →
Атомы	Заряд ядра	Возрастает	Возрастает
	Число энергетических уровней	Возрастает	Не изменяется и равно номеру периода
	Число электронов на внешнем уровне	Не изменяется и равно номеру группы	Возрастает
	Радиус атома	Возрастает	Убывает
	Восстановительные свойства	Усиливаются	Ослабевают
	Окислительные свойства	Ослабевают	Усиливаются
	Высшая положительная степень окисления	Постоянна и равна номеру группы (n)	Увеличивается от +1 до +8
	Низшая степень окисления	Не изменяется и равна ($8 - n$)	Увеличивается от -4 до -1
Простые вещества	Металлические свойства	Усиливаются	Ослабевают
	Неметаллические свойства	Ослабевают	Усиливаются
Соединения элементов	Характер химических свойств высшего оксида и высшего гидроксида	Усиление кислотных и ослабление основных свойств в периодах (→)	
		Усиление основных и ослабление кислотных свойств в главных подгруппах (↓)	

Значение Периодического закона и Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева

Д. И. Менделеев писал: «До периодического закона элементы представляли лишь отрывочные случайные явления природы; не было повода ждать каких-либо новых, а вновь находимые были полной неожиданной новинкой. Периодическая закономерность первая дала возможность видеть не открытые еще элементы в такой дали, до которой невооруженное этой закономерностью зрение до тех пор не достигало».

С открытием Периодического закона химия перестала быть описательной наукой — она получила инструмент научного предвидения. Этот закон и его графическое отображение — таблица Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева — выполнили все три важнейшие функции теоретического знания: *обобщающую, объясняющую и прогностическую*. На их основе ученые:

- систематизировали и обобщили все сведения о химических элементах и образуемых ими веществах;
- дали обоснование различным видам периодической зависимости, существующим в мире химических элементов, объяснив их на основе строения атомов элементов;
- предсказали, описали свойства еще не открытых химических элементов и образованных ими веществ, а также указали пути их открытия.

Систематизировать и обобщить сведения о химических элементах пришлось самому Д. И. Менделееву, когда он открывал Периодический закон, строил и совершенствовал свою таблицу. Причем ошибки в значениях атомных масс и наличие не открытых еще элементов создавали дополнительные трудности. Но великий ученый был твердо уверен в истинности открытого им закона природы. Основываясь на сходстве в свойствах и веря в правильность определения места элементов в таблице Периодической системы, он существенно изменил принятые в то время атомные массы и валентность в соединениях с кислородом у десяти элементов и «подправил» их еще у десяти других. Восемь элементов он разместил в таблице вопреки принятым в то время представлениям об их сходстве с другими. Например, таллий

он исключил из естественного семейства щелочных металлов и поместил в III группу согласно проявляемой им высшей валентности; бериллий с неверно определенной относительной атомной массой (13) и валентностью III он перевел из III группы во II, изменив значение его относительной атомной массы на 9 и высшую валентность на II.

Большинство ученых восприняли поправки Д. И. Менделеева как научное легкомыслие, необоснованную дерзость. Периодический закон и таблица химических элементов рассматривались как гипотеза, т. е. предположение, нуждающееся в проверке. Ученый понимал это и именно для проверки правильности открытого им закона и системы элементов подробно описал свойства не открытых еще элементов и даже способы их открытия, исходя из предполагаемого места в системе. По первому варианту таблицы он сделал четыре прогноза о существовании неизвестных элементов (галлий, германий, гафний, скандий), а по усовершенствованному, второму — еще семь (технеций, рений, астат, франций, радий, актиний, протактиний).

За период с 1869 по 1886 г. были открыты три предсказанных элемента: *галлий* (П. Э. Лекок де Буабодран, Франция, 1875 г.), *скандий* (Л. Ф. Нильсон, Швеция, 1879 г.) и *германий* (К. Винклер, Германия, 1886 г.). Открытие первого из этих элементов, подтвердившее правильность прогноза великого русского ученого, вызвало у его коллег только интерес и удивление. Открытие же германия стало подлинным триумфом Периодического закона. К. Винклер писал в статье «Сообщение о германии»: «Не подлежит больше никакому сомнению, что новый элемент есть не что иное, как предсказанный Менделеевым за пятнадцать лет до этого экасилиций. Ибо едва ли может быть дано более убедительное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем воплощение бывшего до сих пор гипотетическим экасилиция, и оно представляет собой поистине нечто большее, чем простое подтверждение смело выдвинутой теории, — оно означает выдающееся расширение химического поля зрения, могучий шаг в области познания».

На основе закона и таблицы Д. И. Менделеева были предсказаны и открыты благородные газы. И сейчас этот

закон служит путеводной звездой для открытия или искусственного создания новых химических элементов. Например, можно утверждать, что элемент с № 114 похож на свинец (экасвинец), а № 118 будет благородным газом (экарадон).

Открытие Периодического закона и создание таблицы Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеевым стимулировало поиск причин взаимосвязи элементов, способствовало выявлению сложной структуры атома и развитию учения о строении атома. Это учение, в свою очередь, позволило вскрыть физический смысл Периодического закона и объяснить расположение элементов в Периодической системе. Оно привело к открытию атомной энергии и использованию ее для нужд человечества.



- 1 Проанализируйте распределение биогенных макроэлементов по периодам и группам Периодической системы Д. И. Менделеева. Напомним, что к ним относят С, Н, О, N, Ca, S, P, K, Mg, Fe.
- 2 Почему элементы главных подгрупп 2-го и 3-го периодов называют химическими аналогами? В чем проявляется эта аналогия?
- 3 Почему водород, в отличие от всех других элементов, записывают в Периодической таблице Д. И. Менделеева дважды? Докажите правомочность двойственного положения водорода в Периодической системе, сравнив строение и свойства его атома, простого вещества и соединений с соответствующими формами существования других элементов — щелочных металлов и галогенов.
- 4 Почему так похожи свойства лантана и лантаноидов, актиния и актиноидов?
- 5 Какие формы соединений будут одинаковыми у элементов главных и побочных подгрупп?
- 6 Почему общие формулы летучих водородных соединений в Периодической системе пишут только под элементами главных подгрупп, а формулы высших оксидов — под элементами обеих подгрупп (посередине)?
- 7 Какова общая формула высшего гидроксида, соответствующего элементам VII группы? Каков его характер?

Глава вторая

Строение вещества. Дисперсные системы и растворы

§ 6 Химическая связь

Учение о химической связи составляет основу всей теоретической химии.



Под **химической связью** понимают такое взаимодействие атомов, которое связывает их в молекулы, ионы, радикалы, кристаллы.

Различают три типа химических связей: ионную, ковалентную, металлическую.

Ионная химическая связь

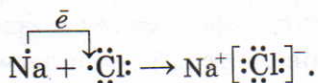


Ионная химическая связь — это связь, образовавшаяся за счет электростатического притяжения катионов к анионам.

Как вы знаете, наиболее устойчивой является такая электронная конфигурация атомов, при которой на внешнем электронном уровне, подобно атомам благородных газов, будет находиться 8 электронов (или для первого энергетического уровня — 2). При химических взаимодействиях атомы стремятся приобрести именно такую устойчивую электронную конфигурацию и часто достигают этого или в результате присоединения валентных электронов от других атомов (процесса восстановления),

или в результате отдачи своих валентных электронов (процесса окисления). Атомы, присоединившие «чужие» электроны, превращаются в *отрицательные ионы*, или *анионы*. Атомы, отдавшие свои электроны, превращаются в *положительные ионы*, или *катионы*. Понятно, что между анионами и катионами возникают силы электростатического притяжения, которые и удерживают их друг около друга, осуществляя тем самым ионную химическую связь.

Так как катионы образуют в основном атомы металлов, а анионы — атомы неметаллов, логично сделать вывод, что этот тип связи характерен для соединений типичных металлов (элементы главных подгрупп I и II групп, кроме магния Mg и бериллия Be) с типичными неметаллами (элементы главной подгруппы VII группы). Классическим примером является образование галогенидов щелочных металлов (фторидов, хлоридов и др.). Рассмотрим схему образования ионной связи в хлориде натрия:



Два разноименно заряженных иона, связанные силами притяжения, не теряют способности взаимодействовать с другими противоположно заряженными ионами, вследствие чего образуются соединения с ионной кристаллической решеткой. В ионном соединении ионы представлены как бы в виде электрических зарядов со сферической симметрией электрического поля, одинаково убывающего с увеличением расстояния от центра заряда (иона) в любом направлении (рис. 9). Поэтому взаимодей-

ствие ионов не зависит от направления, т. е. ионная связь, в отличие от ковалентной, будет ненаправленной.

Ионные соединения представляют собой твердые, прочные, тугоплавкие вещества с высокой температурой плавления. Растворы и расплавы большинства ионных соединений — электролиты.

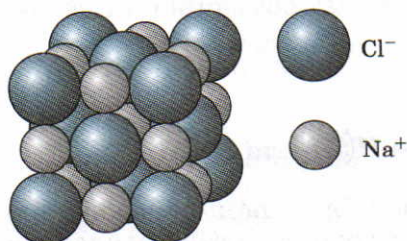


Рис. 9. Кристаллическая решетка хлорида натрия, состоящая из противоположно заряженных ионов натрия и хлорид-ионов

Ионный тип связи характерен для гидроксидов типичных металлов и многих солей кислородсодержащих кислот.

Ионная связь существует также в солях аммония, где нет атомов металлов (их роль играет катион аммония NH_4^+) — NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и в солях, образованных органическими основаниями — аминами (например, в хлориде метиламмония — $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ и т. д.).

Однако при образовании ионной связи не происходит идеального (полного) перехода электронов. Ионная связь является крайним случаем ковалентной полярной связи.

Ковалентная химическая связь



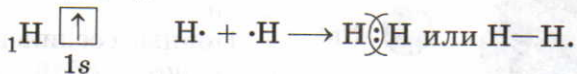
Ковалентная химическая связь — это связь, возникающая между атомами за счет образования общих электронных пар.

Образование ковалентной связи можно объяснить тем, что у атомов химических элементов энергетически выгодной и устойчивой является электронная конфигурация внешнего электронного уровня из восьми электронов (для атома водорода из двух). Такую конфигурацию атомы получают не путем отдачи или присоединения электронов, как в случае ионной связи, а посредством образования общих электронных пар. Механизм образования такой химической связи может быть обменный или донорно-акцепторный.

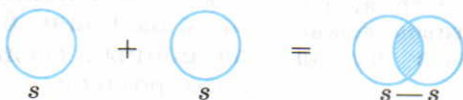
Обменный механизм действует, когда атомы образуют общие электронные пары за счет объединения неспаренных электронов.

Например:

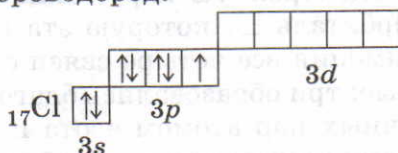
1) H_2 — водород:



Химическая связь возникает благодаря образованию общей электронной пары s -электронами атомов водорода (перекрыванию s -облаков).



2) HCl — хлороводород:



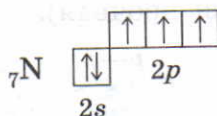
Химическая связь возникает за счет образования общей электронной пары из *s*- и *p*-электронов.



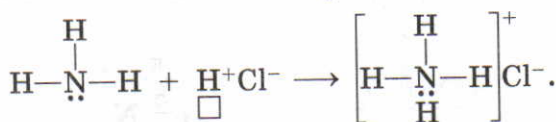
3) Cl₂ — в молекуле хлора ковалентная связь образуется за счет непарных *p*-электронов:



4) N₂ — в молекуле азота между атомами образуются три общие электронные пары:



Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи рассмотрим на классическом примере образования иона аммония NH₄⁺:



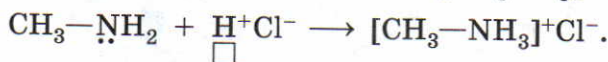
донор
аммиак

акцептор
соляная
кислота

ион
аммония

Донор имеет электронную пару, акцептор — свободную атомную орбиталь \square , которую эта пара может занять. В ионе аммония все четыре связи с атомами водорода ковалентные: три образовались благодаря созданию общих электронных пар атомом азота и атомами водорода по обменному механизму, одна образовалась по донорно-акцепторному механизму. Все четыре связи N—H в катионе аммония равноценны.

Аналогично по донорно-акцепторному механизму образуется связь в ионе метиламмония $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+$:



метиламин

хлорид метиламмония

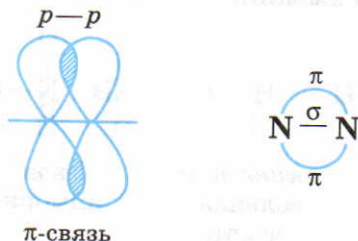
Ковалентные связи классифицируют не только по механизму образования общих электронных пар, соединяющих атомы, но и по способу перекрывания электронных облаков, по числу общих электронных пар, а также по смещению их к одному из связанных атомов.

По способу перекрывания электронных облаков различают σ - и π -ковалентные связи.

В молекуле азота одна общая электронная пара образуется за счет σ -связи (электронная плотность находится в одной области, расположенной на линии, соединяющей ядра атомов; связь прочная).

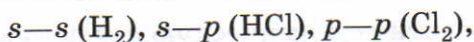


Две другие общие электронные пары образуются за счет π -связей, т. е. бокового перекрывания p -облаков в двух областях; π -связь менее прочна, чем σ -связь.

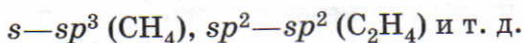


В молекуле азота между атомами существует одна σ -связь и две π -связи, которые находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях (так как взаимодействуют 3 неспаренных p -электрона каждого атома).

Следовательно, σ -связи могут образовываться за счет перекрывания электронных облаков:



а также за счет перекрывания «чистых» и гибридных электронных облаков (см. § 7):



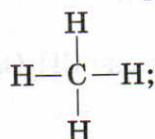
По числу общих электронных пар, связывающих атомы, т. е. по кратности, различают ковалентные связи:

1) *одинарные:*

водород H_2 ,

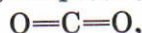


метан CH_4 ,



2) *двойные:*

оксид углерода (IV) CO_2 ,



этилен C_2H_4 ,



3) *тройные:*

азот N_2 ,



ацетилен C_2H_2 ,

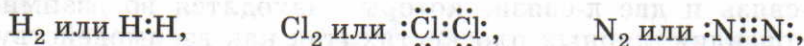


По степени смещенности общих электронных пар к одному из связанных ими атомов ковалентная связь может быть *неполярной* и *полярной*. При неполярной ковалентной связи общие электронные пары не смещены ни к одному из атомов, так как эти атомы имеют одинаковую *электроотрицательность* (ЭО) — свойство оттягивать к себе валентные электроны от других атомов.



Ковалентную химическую связь, образующуюся между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называют **неполярной**.

Например:

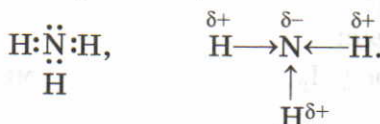


т. е. посредством ковалентной неполярной связи образованы молекулы простых веществ — неметаллов.

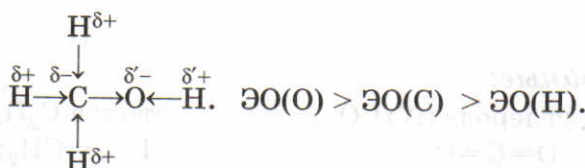


Ковалентную химическую связь между атомами неметаллов, электроотрицательности которых различаются, называют **полярной***.

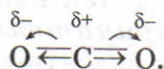
Например, в молекуле аммиака NH_3 азот — более электроотрицательный элемент, чем водород, поэтому общие электронные пары смещаются к его атому.



В метаноле CH_3OH :



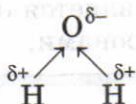
Следует различать полярность молекулы и полярность связи. Полярность связи зависит от значений электроотрицательности связанных атомов, а полярность молекулы зависит и от полярности связи, и от геометрии молекулы. Например, связи в молекуле углекислого газа CO_2 будут полярными, а молекула не будет полярной, так как имеет линейное строение



Молекула воды H_2O полярна, так как образована с помощью двух ковалентных полярных связей $\text{H} \rightarrow \text{O}$ и име-

* Ковалентной полярной будет также связь между атомами нетипичных металлов и неметаллов в случае небольшой разницы в значении их ЭО, например AlBr_3 , GeH_4 и др.

ет угловую форму. Валентный угол НОН составляет $104,5^\circ$, поэтому у атома кислорода с частичным отрицательным зарядом δ^- и двумя неподеленными электронными парами формируется отрицательный полюс молекулы, а у атомов водорода с зарядом δ^+ — положительный. Молекула воды — диполь.



Вещества с ковалентной связью характеризуются кристаллической решеткой двух типов:

- *атомной* — очень прочной (алмаз, графит, кварц SiO_2);

- *молекулярной* — в обычных условиях это газы, легколетучие жидкости и твердые, но легкоплавкие или возгоняющиеся вещества (хлор Cl_2 , вода H_2O , иод I_2 , «сухой лед» CO_2 и др.).

Внутримолекулярная ковалентная связь прочная, но межмолекулярное взаимодействие очень слабое, вследствие чего молекулярная кристаллическая решетка непрочная.

Рассмотренный метод описания химических связей — **метод валентных связей** — позволяет оценить способность атомов к образованию определенного числа связей, помогает предсказать строение молекул, а также структуру и свойства большинства веществ с ковалентными связями. Однако некоторые факты объяснить с помощью метода валентных связей не удастся. Например:

- нельзя описать химические связи в молекуле кислорода, в которой, оказывается, есть неспаренные электроны, благодаря чему жидкий кислород притягивается магнитом;

- нельзя объяснить существование ионов H_2^+ , H_2^- , He_2^+ ;

- не удастся объяснить превышение заветного октета во владении одного из атомов в молекулах неорганических веществ (у атома фосфора в PCl_5 десять электронов, у атома серы в SF_6 двенадцать).

Все эти «аномальные» для метода валентных связей факты объясняются при помощи другой модели описания химических связей — **метода молекулярных орбиталей**, который рассматривается в курсе высшей школы.

Металлическая связь



Металлическая связь — это связь в металлах и сплавах между катионами металлов, расположенных в узлах кристаллической решетки, которая осуществляется обобществленными валентными электронами.

Такая химическая связь ненаправленная, ненасыщенная, характеризуется небольшим числом валентных электронов и большим числом свободных орбиталей, что характерно для атомов металлов.

Схема образования металлической связи (М — металл):



Наличием металлической связи обусловлены физические свойства металлов и сплавов: твердость, электрическая проводимость и теплопроводность, ковкость, пластичность, металлический блеск. Вещества с металлической связью имеют *металлическую кристаллическую решетку*.

Межмолекулярные взаимодействия

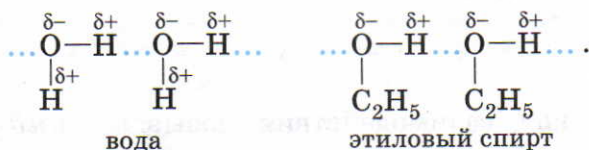
Одним из видов межмолекулярных взаимодействий, которые обуславливают притяжение молекул друг к другу в твердом и жидком состояниях, является **водородная связь**.



Химическую связь между положительно поляризованными атомами водорода одной молекулы (или ее части) и отрицательно поляризованными атомами сильно электроотрицательных элементов, имеющих неподеленные электронные пары (фтора, кислорода, азота и реже хлора и серы) другой молекулы (или ее части), называют **водородной**.

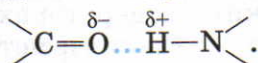
Механизм образования водородной связи имеет частично электростатический, частично донорно-акцептор-

ный характер. Примеры межмолекулярной водородной связи:



При наличии такой химической связи даже низкомолекулярные вещества могут быть при обычных условиях жидкостями (этиловый спирт, вода) или легко сжижающимися газами (аммиак, фтороводород).

В биополимерах — белках (вторичная структура) имеется внутримолекулярная водородная связь между карбонильным кислородом и водородом аминогруппы:

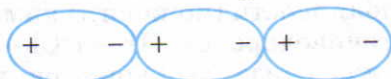


Молекулы полинуклеотидов — ДНК представляют собой двойные спирали, в которых две цепи нуклеотидов связаны друг с другом водородными связями. При этом действует принцип комплементарности, т. е. эти связи образуются между определенными парами, состоящими из пуринового и пиримидинового оснований: против аденинового нуклеотида (А) располагается тиминный (Т), а против гуанинового (Г) — цитозинный (Ц).

Вещества с водородной связью имеют молекулярные кристаллические решетки.

Помимо водородной связи существуют другие силы межмолекулярного взаимодействия, называемые **силами Ван-дер-Ваальса** (в честь голландского физика). В основе их лежит электростатическое взаимодействие диполей, но в различных веществах механизм возникновения диполей различен.

Если вещества состоят из полярных молекул (HCl , H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), то молекулярные диполи притягиваются друг к другу противоположно заряженными частями.



Этот вид взаимодействия называют **ориентационным**.

В смесях веществ, состоящих из полярных и неполярных молекул, под влиянием полярной молекулы в неполярной молекуле возникает (индуцируется) диполь. По-

стоянный диполь и индуцированный диполь притягиваются друг к другу.



Такой вид взаимодействия называют **индукционным**.

Наконец, в любых молекулах (полярных и неполярных) непрерывно изменяется взаимное положение электронов и ядер, что вызывает появление мгновенных диполей, между которыми также действуют силы притяжения. Эти взаимодействия называют **дисперсионными**.

Ван-дер-ваальсовы силы недостаточны для образования молекул, но способствуют образованию жидкостей и кристаллов при низких температурах. Они имеются в веществах с атомными, ионными и металлическими кристаллическими решетками, но в этих случаях их вклад в общую энергию связи несущественен.

Единая природа химической связи

Деление химических связей на типы носит условный характер, так как все они характеризуются определенным единством.

Ионную связь можно рассматривать как предельный случай ковалентной полярной связи.

Металлическая связь совмещает ковалентное взаимодействие атомов с помощью обобществленных электронов и электростатическое притяжение между этими электронами и ионами металлов.

В веществах часто отсутствуют предельные случаи химической связи (или «чистые» химические связи).

Например, фторид лития LiF относят к ионным соединениям. Фактически же в нем связь на 80% ионная и на 20% ковалентная. Правильнее поэтому, очевидно, говорить о степени полярности (ионности) химической связи.

В ряду галогеноводородов $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI} - \text{HAt}$ степень полярности связи уменьшается, ибо уменьшается разность в значениях электроотрицательности атомов галогена и водорода, и в астатоводороде связь становится почти неполярной.

Различные типы химических связей могут содержаться в одних и тех же веществах, например:

1) в основаниях — между атомами кислорода и водорода в гидроксогруппах связь ковалентная полярная, а между металлом и гидроксогруппой — ионная;

2) в солях кислородсодержащих кислот — между атомами неметалла и кислородом в кислотном остатке — ковалентная полярная, а между металлом и кислотным остатком — ионная;

3) в солях аммония, метиламмония и т. д. — между атомами азота и водорода — ковалентная полярная, а между ионами аммония или метиламмония и кислотным остатком — ионная;

4) в пероксидах металлов (например, Na_2O_2) — связь между атомами кислорода ковалентная неполярная, а между металлом и кислородом — ионная и т. д.

Различные типы химических связей могут переходить одна в другую:

- при электролитической диссоциации в воде ковалентных соединений ковалентная полярная связь переходит в ионную;

- при испарении металлов металлическая связь превращается в ковалентную неполярную и т. д.

Причиной единства всех типов и видов химических связей служит их одинаковая физическая природа — электронно-ядерное взаимодействие. Образование химической связи в любом случае представляет собой результат электронно-ядерного взаимодействия атомов, сопровождающегося выделением энергии (табл. 7).

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Таблица 7

Признаки сравнения	Атомная (ковалентная)		Ионная	Металлическая	Водородная
	неполярная	полярная			
Соединяющиеся частицы	Атомы	Атомы	Ионы	Ион-атомы	Положительно поляризованный атом Н и отрицательно поляризованные атомы других элементов

Признаки сравнения	Атомная (ковалентная)		Ионная	Металлическая	Водородная
	неполярная	полярная			
Механизм возникновения связи	Образование общих пар		Смещение электронов	Делокализация связей, involving электронов	Протон одной молекулы притягивается неподеленной электронной парой более электроотрицательного атома другой молекулы
	Общие электронные пары не смещены	Общие электронные пары смещены в сторону более ЭО элемента			
Силы, удерживающие частицы	Взаимодействие электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов		Силы электростатического притяжения		
			Между катионами и анионами	Между электронами и катионами	Между протоном и электронами атомов более электроотрицательных элементов
Примеры веществ	Простые вещества — неметаллы	Оксиды металлов, кислоты, соединения неметаллов с водородом, органические вещества	Галогениды типичных металлов, щелочи, гидриды и др.	Металлы, сплавы металлов	Водородные соединения F, O, N (реже Cl и S), спирты, белки, нуклеиновые кислоты и др.
Физическая природа связи	Электронно-ядерное взаимодействие				



- 1 Часто встречается выражение: «Молекулы благородных газов одноатомны». Насколько оно соответствует истине?
- 2 Почему, в отличие от большинства элементов-неметаллов, самые яркие их представители — галогены — не образуют аллотропных модификаций?
- 3 Дайте наиболее полную характеристику химической связи в молекуле азота, используя следующие признаки: ЭО связанных атомов, механизм образования, способ перекрывания электронных облаков, кратность связи.
- 4 Укажите тип химической связи и составьте схемы ее образования в веществах, имеющих формулы: Ca , CaF_2 , F_2 , OF_2 .
- 5 Напишите структурные формулы веществ: CO , C_2H_2 , CS_2 , H_2O_2 . Определите степени окисления элементов и их валентности (в возможных случаях) в этих веществах.
- 6 Докажите, что все типы химической связи имеют общую природу.
- 7 Почему молекулы азота N_2 , оксида углерода (II) CO и ацетилена C_2H_2 называют изoeлектронными, т. е. имеющими равное число электронов (о каких электронах идет речь, определите самостоятельно)?

§ 7

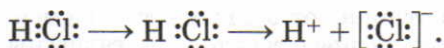
Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул

Ковалентная связь наиболее распространена в мире органических веществ, она характеризуется насыщенностью, поляризуемостью и направленностью в пространстве.

Насыщаемость ковалентной связи состоит в том, что число общих электронных пар, которые способен образовать тот или иной атом, ограничено. Благодаря этому ковалентные соединения имеют строго определенный состав. Поэтому, например, существуют молекулы H_2 , N_2 , CH_4 , но нет молекул H_3 , N_4 , CH_5 .

Поляризуемость ковалентной связи заключается в способности молекул (и отдельных связей в них) изменять свою полярность под действием внешнего электрического поля — поляризоваться.

В результате поляризации неполярные молекулы могут стать полярными, а полярные — превратиться в еще более полярные вплоть до полного разрыва отдельных связей с образованием ионов:

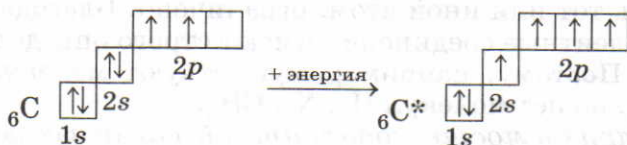


Направленность ковалентной связи обусловлена тем, что p -, d - и f -облака определенным образом ориентированы в пространстве. Направленность ковалентной связи влияет на форму молекул веществ, их размеры, межатомные расстояния, валентный угол, т. е. на геометрию молекул.

Более полное представление о форме молекул органических и неорганических веществ можно составить на основе *гипотезы о гибридизации атомных орбиталей*. Она была предложена Л. Полингом (США) для объяснения установленного с помощью физических методов исследования веществ факта равноценности всех химических связей и симметричного расположения их относительно центра молекул CH_4 , BF_3 , BeCl_2 . В образовании σ -связей в каждом случае от центрального атома (C, B, Be) должны были участвовать электроны, находящиеся в разных состояниях (s и p), поэтому они не могли быть равноценными. Теория оказалась неспособной объяснить факты, возникло противоречие, которое было разрешено с помощью новой гипотезы. Это один из примеров, показывающих путь развития познания человеком окружающего мира, возможность все более глубокого проникновения в сущность явлений.

С гипотезой гибридизации атомных орбиталей вы познакомились в курсе органической химии на примере атома углерода. Напомним об этом еще раз.

При образовании молекулы метана CH_4 атом углерода из основного состояния переходит в возбужденное:



Внешний электронный слой возбужденного атома углерода содержит один s - и три неспаренных p -электрона,

которые и образуют четыре σ -связи с четырьмя s -электронами атомов водорода. При этом следует ожидать, что три связи C-H, образованные за счет спаривания трех p -электронов атома углерода с тремя s -электронами трех атомов водорода (s - p σ -связь), должны бы отличаться от четвертой (s - s) связи прочностью, длиной, направленностью. Изучение электронной плотности в молекулах метана показывает, что все связи в его молекуле равноценны и направлены к вершинам тетраэдра (рис. 10). Согласно гипотезе о гибридизации атомных орбиталей четыре ковалентные связи молекулы метана образуются с участием не «чистых» s - и p -облаков атома углерода, а с участием так называемых *гибридных*, т. е. усредненных, равноценных электронных облаков.

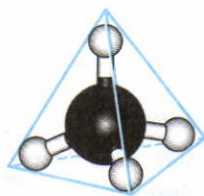


Рис. 10. Шаростержневая модель молекулы метана



Гибридизация валентных атомных орбиталей — это модель, в соответствии с которой разные, но близкие по уровню энергии атомные орбитали «смешиваются», образуя новые, гибридные орбитали.

Согласно этой модели, число гибридных атомных орбиталей равно числу исходных «чистых» орбиталей. Соответствующие гибридные облака выгоднее по геометрической форме, чем s - и p -облака, их электронная плотность распределена иначе, что обеспечивает более полное перекрывание с s -облаками атомов водорода, чем было бы у «чистых» s - и p -облаков.

В молекуле метана и в других алканах, а также во всех молекулах органических соединений по месту одинарной связи атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, т. е. у атома углерода гибридизации подверглись одно s - и три p -атомные облака и образовались четыре одинаковые гибридные sp^3 -атомные орбитали облака.

В результате перекрывания соответствующих четырех гибридных sp^3 -облаков атома углерода с s -облаками четырех атомов водорода образуется тетраэдрическая

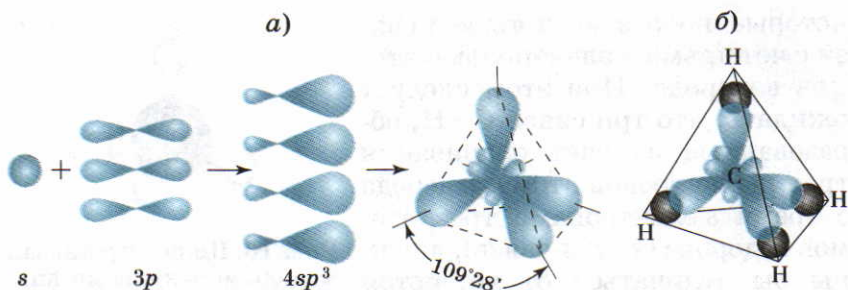


Рис. 11. Схемы sp^3 -гибридизации валентных электронных облаков (а) и образования связей в молекуле метана (б)

молекула метана с четырьмя одинаковыми σ -связями, расположенными под углом $109^\circ 28'$ (рис. 11).

Этот тип гибридизации атомов и, следовательно, тетраэдрическое строение будут характеризовать также молекулы соединений аналога углерода — кремния: SiH_4 , SiCl_4 .

При образовании молекул воды и аммиака также происходит sp^3 -гибридизация валентных атомных орбиталей атомов кислорода и азота. Однако если у атома углерода все четыре гибридные sp^3 -облака заняты общими электронными парами, то у атома азота одно sp^3 -облако занято неподеленной электронной парой, а у атома кислорода ими заняты уже два sp^3 -облака (рис. 12).

Наличие неподеленных электронных пар приводит к уменьшению углов связей (табл. 8) по сравнению с тетраэдрическими ($109^\circ 28'$).

sp^3 -Гибридизация наблюдается не только у атомов в сложных веществах, но и у атомов в простых веществах. Например, у атомов такой аллотропной модификации углерода, как алмаз.

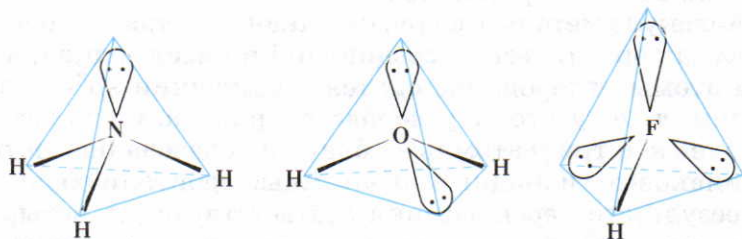
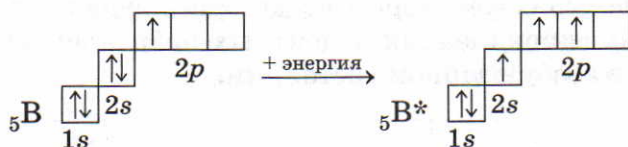


Рис. 12. Формы молекул аммиака, воды и фтороводорода

Вещество	Угол связи	Число неподеленных электронных пар
Метан CH_4	$\angle \text{H}-\text{C}-\text{H} = 109^\circ 28'$	0
Аммиак NH_3	$\angle \text{H}-\text{N}-\text{H} = 107^\circ 30'$	1
Вода H_2O	$\angle \text{H}-\text{O}-\text{H} = 104^\circ 27'$	2

В молекулах некоторых соединений бора имеет место sp^2 -гибридизация валентных атомных орбиталей атома бора.



У атома бора в возбужденном состоянии в гибридизации участвуют одна s - и две p -орбитали, в результате чего образуются три sp^2 -гибридные орбитали, оси соответствующих гибридных облаков расположены в плоскости под углом 120° друг к другу (рис. 13).

Поэтому молекулы таких соединений, например BF_3 , имеют форму плоского треугольника (рис. 14).

В органических соединениях, как вы знаете, sp^2 -гибридизация характерна для атомов углерода в молекулах алкенов по месту двойной связи, чем и объясняется плоскостное строение этих частей молекул, а также молекул диенов и аренов. sp^2 -Гибридизация наблюдается

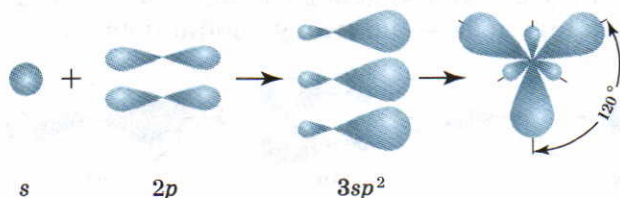


Рис. 13. Схемы sp^2 -гибридизации и расположения sp^2 -облаков в пространстве

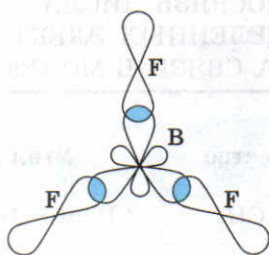
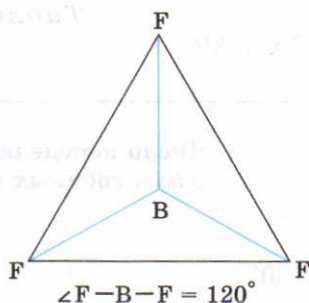
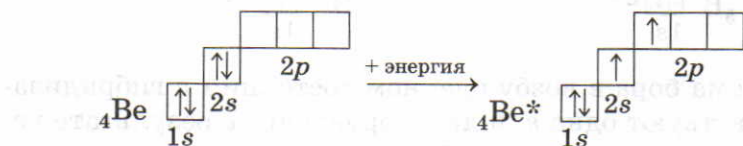


Рис. 14. Строение молекулы BF_3

также у атомов углерода и в такой аллотропной модификации углерода, как графит.

В молекулах некоторых соединений бериллия наблюдается sp -гибридизация валентных орбиталей атома бериллия в возбужденном состоянии.



Два гибридных облака ориентируются друг относительно друга под углом 180° (рис. 15), и поэтому молекула хлорида бериллия BeCl_2 имеет линейную форму.



$$\angle \text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl} = 180^\circ$$

Аналогичный тип гибридизации атомных орбиталей существует у атомов углерода в алкинах — углеводородах ряда ацетилена — по месту тройной связи.



Рис. 15. Схемы sp -гибридизации и расположения sp -облаков в пространстве

Такая гибридизация орбиталей характерна для атомов углерода в еще одной его аллотропной модификации — карбине:



В таблице 9 приведены виды геометрических конфигураций молекул, соответствующие некоторым типам гибридизации орбиталей центрального атома А с учетом влияния числа свободных (несвязывающих) электронных пар.

**ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНФИГУРАЦИИ
МОЛЕКУЛ, СООТВЕТСТВУЮЩИЕ
РАЗЛИЧНЫМ ТИПАМ ГИБРИДИЗАЦИИ
ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ
ЦЕНТРАЛЬНОГО АТОМА**

Таблица 9

Тип гибридизации	Число электронных пар атома А		Состав молекулы	Геометрическая конфигурация молекулы	Примеры
	Общие электронные пары	Несвязывающие электронные пары			
sp	2	0	AB_2	Линейная	$\text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
sp^2	3	0	AB_3	Треугольная	$\text{BCl}_3, \text{SO}_3$
	2	1	AB_2	Угловая	O_3, SO_2
sp^3	4	0	AB_4	Тетраэдрическая	$\text{CH}_4, \text{CCl}_4$
	3	1	AB_3	Пирамидальная (тригональная пирамида)	NH_3, NF_3
	2	2	AB_2	Угловая	H_2O



- 1 В молекулах водородных соединений углерода, азота и кислорода, формулы которых CH_4 , NH_3 и H_2O , валентные орбитали центральных атомов неметаллов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации, но валентные углы между связями разные — $109^\circ 28'$, $107^\circ 30'$ и $104^\circ 27'$ соответственно. Чем это можно объяснить?
- 2 Почему графит электропроводен, а алмаз нет?
- 3 Какую геометрическую форму будут иметь молекулы двух фторидов — бора и азота (BF_3 и NF_3 соответственно)? Дайте обоснованный ответ.
- 4 Молекула фторида кремния SiF_4 имеет тетраэдрическое строение, а молекула хлорида брома BCl_3 — форму треугольника — плоскостное. Почему?

§ 8

Теория строения химических соединений

Предпосылки создания теории

Накопление фактологического материала

Ко времени создания А. М. Бутлеровым теории химического строения органических соединений (1861) были известны десятки тысяч органических веществ.

Возникновение органической химии как самостоятельной науки можно отнести к 1807 г., когда известный шведский химик Й. Берцелиус впервые ввел термины «органическая химия» и «органические вещества». До этого времени все вещества классифицировали по источнику их получения и поэтому еще в XVIII в. различали три химии: «растительную», «животную», «минеральную».

В конце XVIII в. французский химик А. Лавуазье показал, что вещества, получаемые из организмов растений и животных (отсюда их название — органические вещества), содержат, в отличие от минеральных, лишь немногие химические элементы: углерод, водород, кислород, азот, а иногда фосфор и серу. Так как углерод обязательно

присутствует во всех органических соединениях, то органическую химию, по предложению А. Кекуле, с середины XIX в. стали называть химией соединений углерода.

Позднее немецкий химик К. Шорлеммер дал более точное определение этой науки: *органическая химия* — это химия *углеводородов и их производных* (т. е. соединений, которые могут быть получены на основе углеводородов).

Работы предшественников А. М. Бутлерова

В начале XIX в. ученые умели определять качественный и количественный состав вещества, но не имели представления о том, как атомы соединяются в молекулы, не пользовались привычными для нас формулами, химические реакции описывали словами, а не уравнениями реакций.

Нельзя сказать, что химики того времени не пытались обобщить и систематизировать знания об органических веществах. В 30-е гг. немецкими химиками Ю. Либихом и Ф. Велером была предложена *теория радикалов*, в 40-е гг. заметное место занимала *теория типов* французских химиков О. Лорана и Ш. Жерара, существовали и другие разновидности теорий. Но одни из них не подтверждались (или даже отвергались) экспериментом, другие объявляли «внутреннее строение молекул» принципиально непознаваемым, допускали множественность «рациональных» формул для одного и того же вещества.

На этом фоне следует выделить успешные попытки *синтеза органических веществ*, а также введение понятия «*валентность*» английским химиком Э. Франкландом.

Представление о валентности было развито немецким химиком Ф. Кекуле. Именно он установил, что в органических соединениях углерод четырехвалентен, а атомы углерода способны соединяться друг с другом в цепочки. Шотландский химик А. Купер предложил вариант написания формул с использованием валентных черточек, на основе которого в дальнейшем был создан современный язык формул.

Постепенное накопление экспериментального материала и попытки его теоретического осмысления подготовили создание *первой научной теории строения орга-*



Бутлеров Александр Михайлович (1828—1886)

Русский химик, академик Санкт-Петербургской АН (с 1874 г.). Окончил Казанский университет (в 1849 г.). Работал там же (с 1857 г. — профессор, в 1860 и 1863 гг. — ректор). Создатель теории химического строения органических соединений, лежащей в основе современной химии. Обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Предсказал и объяснил изомерию многих органических соединений. Написал «Введение к

полному изучению органической химии» (1864) — первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Председатель Отделения химии Русского физико-химического общества (1878—1882).

нических соединений, автором которой явился выдающийся русский химик Александр Михайлович Бутлеров.

В 1860 г. более 140 ведущих химиков из разных стран Европы собрались на международный конгресс в г. Карлсруэ. Конгресс стал очень важным событием в истории химии: были обобщены успехи науки и подготовлены условия для нового этапа в развитии органической химии — появления теории химического строения органических веществ А. М. Бутлерова (1861), а также для фундаментального открытия Д. И. Менделеева — Периодического закона и системы химических элементов (1869).

В 1861 г. А. М. Бутлеров выступил на съезде врачей и естествоиспытателей в г. Шпейере с докладом «О химическом строении тел». В нем он изложил основы разработанной им теории химического строения органических соединений. Под химическим строением ученый понимал порядок соединения атомов в молекулах.

Личностные качества А. М. Бутлерова

А. М. Бутлерова отличали энциклопедичность химических знаний, умение анализировать и обобщать факты, прогнозировать. Он предсказал существование изо-

мера бутана, а затем получил его, равно как изомер бутилена — изобутилен. А. М. Бутлеров создал первую в России школу химиков-органиков, из которой вышли блестящие ученые: В. В. Марковников, Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский и др.

Недаром Д. И. Менделеев писал: «А. М. Бутлеров — один из величайших русских ученых, он русский и по ученому образованию, и по оригинальности трудов».

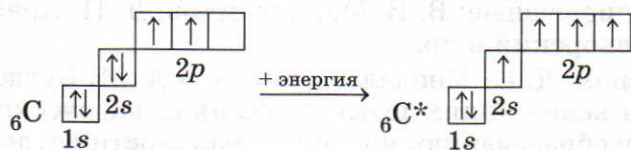
Основные положения теории строения химических соединений

Теория химического строения органических соединений, выдвинутая А. М. Бутлеровым во второй половине XIX в. (1861), была подтверждена работами многих ученых, в том числе учениками А. М. Бутлерова и им самим. На ее основе оказалось возможным объяснить многие явления, до той поры не имевшие толкования: изомерию, гомологию, проявление атомами углерода четырехвалентности в органических веществах. Теория выполнила и свою прогностическую функцию: на ее основе ученые предсказывали существование неизвестных еще соединений, описывали свойства и открывали их. Так, в 1862—1864 гг. А. М. Бутлеров рассмотрел изомерию пропиловых, бутиловых и амиловых спиртов, определил число возможных изомеров и вывел формулы этих веществ. Существование их позднее было экспериментально доказано, причем некоторые из изомеров синтезировал сам Бутлеров.

В течение XX в. положения теории строения химических соединений были развиты на основе новых воззрений, распространившихся в науке: теории строения атома, теории химической связи, представлений о механизмах химических реакций. В настоящее время эта теория имеет универсальный характер, т. е. справедлива не только для органических веществ, но и для неорганических соединений с ковалентными связями.

Первое положение. Атомы в молекулах соединяются в определенном порядке в соответствии с их валентностью. Углерод во всех органических и в большинстве неорганических соединений четырехвалентен.

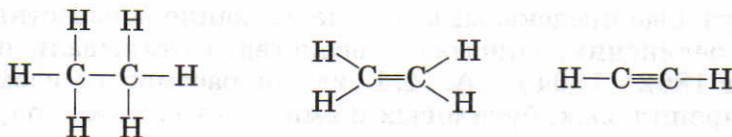
Очевидно, что последнюю часть первого положения теории легко объяснить тем, что в соединениях атомы углерода находятся в возбужденном состоянии.



Атомы четырехвалентного углерода могут соединяться друг с другом, образуя различные цепи.



В молекулах между атомами углерода могут образовываться одинарные или кратные (двойные и тройные) связи.



Второе положение. Свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от строения их молекул.

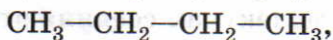
Это положение объясняет явление изомерии.

Вещества, имеющие одинаковый состав, но разное химическое или пространственное строение, а следовательно, и разные свойства, называют **изомерами**.

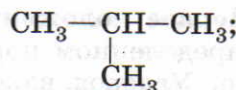
Рассмотрим основные виды изомерии.

Структурная изомерия, при которой вещества различаются порядком связи атомов в молекулах:

1) изомерия углеродного скелета



n-бутан



изобутан (2-метилпропан)

2) изомерия положения

а) кратных связей:



бутен-1



бутен-2

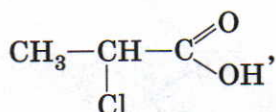
б) функциональных групп:



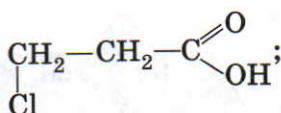
бутанол-1



бутанол-2



α -хлорпропионовая
(2-хлорпропановая)
кислота

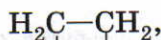


β -хлорпропионовая
(3-хлорпропановая)
кислота

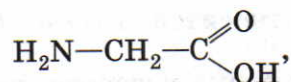
3) изомерия гомологических рядов (межклассовая)



бутен-2



циклобутан

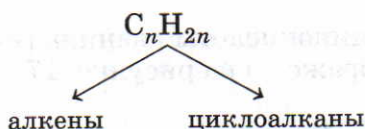


аминоуксусная кислота
(глицин)



нитроэтан

или через общие формулы:



Пространственная изомерия, при которой молекулы веществ отличаются не порядком связи атомов, а положением их в пространстве относительно плоскости двойной связи или цикла: *цис*-, *транс*изомерия (*геометрическая*).

Эта изомерия характерна, например, для алкенов, циклоалканов и др. (рис. 16).

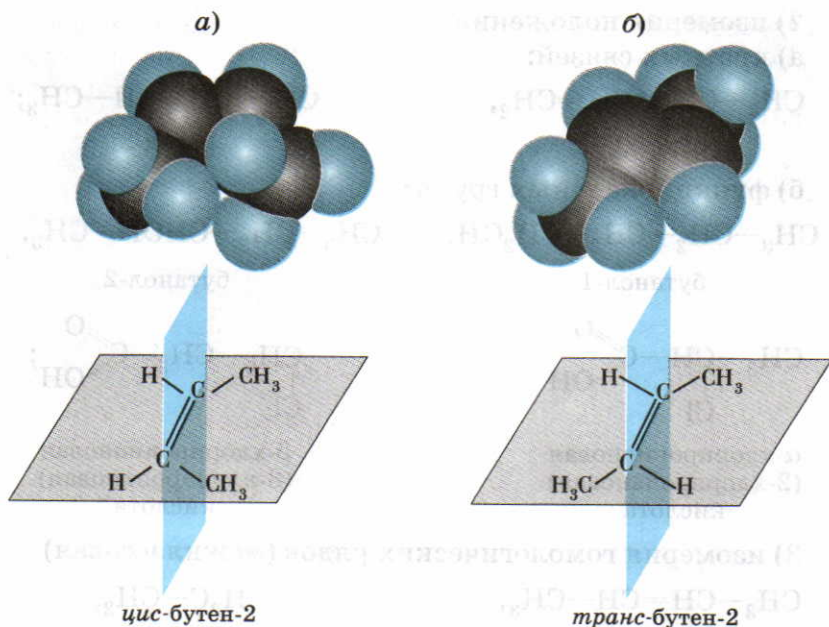


Рис. 16. Пространственная и плоскостная модели *цис*-бутена-2 (а) и *транс*-бутена-2 (б)

К пространственной изомерии относится и *оптическая (зеркальная) изомерия*.

Четыре одинарные связи вокруг атома углерода, как вы уже знаете, расположены тетраэдрически. Если атом углерода связан с четырьмя различными атомами или группами атомов, то возможно их разное расположение в пространстве, т. е. две пространственные изомерные формы.

Две зеркальные формы аминокислоты аланина (2-аминопропановой кислоты) изображены на рисунке 17.

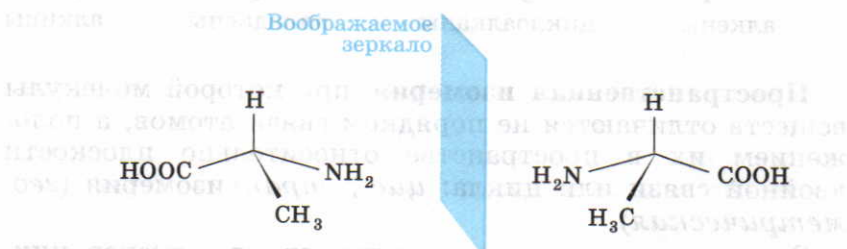
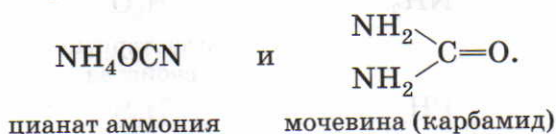


Рис. 17. Два зеркальных изомера аланина

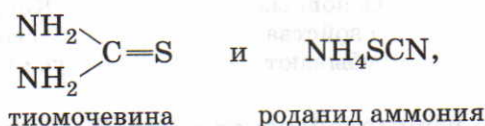
Представьте себе, что молекулу аланина поместили перед зеркалом. Группа —NH_2 находится ближе к зеркалу, поэтому в отражении она будет впереди, а группа —COOH — на заднем плане и т. д. (см. изображение справа). Аланин существует в двух пространственных формах, которые при наложении не совмещаются одна с другой.

Универсальность второго положения теории строения химических соединений подтверждает существование неорганических изомеров.

Так, первый из синтезов органических веществ — синтез мочевины, проведенный Ф. Велером (1828), показал, что изомерны неорганическое вещество — цианат аммония и органическое — мочевина:



Если заменить атом кислорода в мочеине на атом серы, то получится тиомочевина, которая изомерна роданиду аммония:



хорошо известному вам реактиву на ионы Fe^{3+} . Очевидно, что тиомочевина не дает этой качественной реакции.

Третье положение. Свойства веществ зависят от взаимного влияния атомов в молекулах.

Например, в уксусной кислоте в реакцию с щелочью вступает только один из четырех атомов водорода. На основании этого можно предположить, что только один атом водорода связан с кислородом:



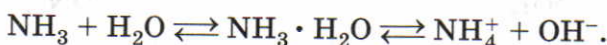
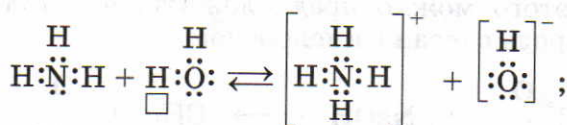
С другой стороны, из структурной формулы уксусной кислоты можно сделать вывод о наличии в ней одного подвижного атома водорода, т. е. о ее одноосновности.

Чтобы убедиться в универсальности положения теории строения о зависимости свойств веществ от взаимного влияния атомов в молекулах, которое существует не только у органических, но и у неорганических соединений, сравним свойства атомов водорода в водородных соединениях неметаллов. Они имеют молекулярное строение и в обычных условиях представляют собой газы или летучие жидкости. В зависимости от положения неметалла в Периодической системе Д. И. Менделеева можно выявить закономерность в изменении свойств таких соединений:

← Основные свойства убывают, кислотные усиливаются →			
CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
		амфотерные свойства	
SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
Безразличные соединения		H ₂ Se	HBr
		H ₂ Te	HI
	Основные свойства убывают		Кислотные свойства усиливаются

Метан не взаимодействует с водой. Отсутствие основных свойств у метана объясняется насыщенностью валентных возможностей атома углерода.

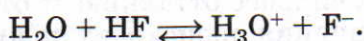
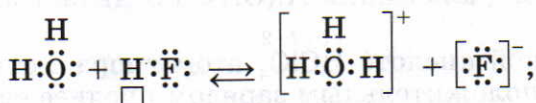
Аммиак проявляет основные свойства. Его молекула способна присоединять к себе ион водорода за счет его притяжения к неподеленной электронной паре атома азота (донорно-акцепторный механизм образования связи).



У фосфина PH₃ основные свойства слабо выражены, что связано с радиусом атома фосфора. Он значительно

больше радиуса атома азота, поэтому атом фосфора слабее притягивает к себе ион водорода.

В периодах слева направо увеличиваются заряды ядер атомов, уменьшаются радиусы атомов, увеличивается сила отталкивания атома водорода с частичным положительным зарядом $\delta+$, а потому кислотные свойства водородных соединений неметаллов усиливаются.



В главных подгруппах сверху вниз увеличиваются радиусы атомов элементов, атомы неметаллов с $\delta-$ слабее притягивают атомы водорода с $\delta+$, уменьшается прочность водородных соединений, они легко диссоциируют, а потому их кислотные свойства усиливаются.

Различная способность водородных соединений неметаллов к отщеплению или присоединению катионов водорода в растворах объясняется неодинаковым влиянием, которое оказывает атом неметалла на атомы водорода.

Различным влиянием атомов в молекулах гидроксидов, образованных элементами одного периода, объясняется также изменение их кислотно-основных свойств. Вспомним, например:

+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
щелочь	основание	амфотерный гидроксид	слабая кислота	кислота средней силы	сильная кислота	сильная кислота

Ослабление основных свойств, усиление кислотных

Основные свойства гидроксидов убывают, а кислотные усиливаются, так как увеличивается степень окисления центрального атома, следовательно, растет энергия связи его с атомом кислорода ($\delta-$) и отталкивание им атома водорода ($\delta+$).

Гидроксид натрия NaOH . Так как у атома водорода радиус очень мал, его сильнее притягивает к себе атом кислорода и связь между атомами водорода и кислорода будет более прочной, чем между атомами натрия и кислорода.



Гидроксид алюминия Al(OH)_3 проявляет амфотерные свойства.

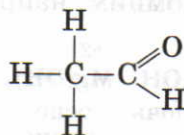
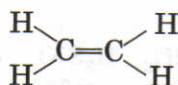
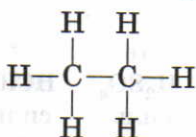
В хлорной кислоте HClO_4 атом хлора с относительно большим положительным зарядом прочнее связан с атомом кислорода и сильнее отталкивает от себя атом водорода с δ^+ . Диссоциация происходит по кислотному типу:



Основные направления развития теории строения химических соединений и ее значение

Во времена А. М. Бутлерова в органической химии широко использовали *эмпирические* (молекулярные) и *структурные* формулы. Последние отражают порядок соединения атомов в молекуле согласно их валентности, которая обозначается черточками.

Полные структурные формулы



Для простоты записи часто используют сокращенные структурные формулы, в которых черточками обозначают только связи между атомами углерода, а также связи в функциональных группах.

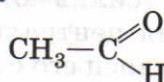
Сокращенные структурные формулы



этан

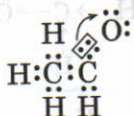


этилен



уксусный альдегид

Затем, по мере развития знаний о природе химической связи и о влиянии электронного строения молекул органических веществ на их свойства, стали пользоваться электронными формулами, в которых ковалентную связь условно обозначают двумя точками. В таких формулах часто показывают направление смещения электронных пар в молекуле. Например, для уксусного альдегида:

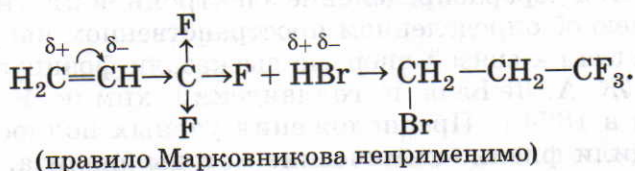
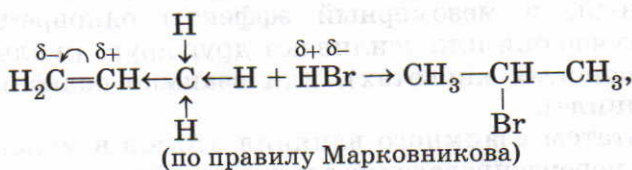


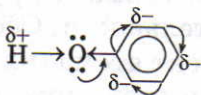
Именно электронным строением веществ объясняют мезомерный и индукционный эффекты.

Индукционный эффект — смещение электронных пар σ -связей от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности. Обозначается (\rightarrow).

Индукционный эффект атома (или группы атомов) отрицательный ($-I$), если этот атом имеет большую электроотрицательность (галогены, кислород, азот), притягивает к себе электроны σ -связи и приобретает при этом частичный отрицательный заряд.

Атом (или группа атомов) имеет положительный индукционный эффект ($+I$), если он отталкивает электроны σ -связей. Этим свойством обладают, например, предельные углеводородные радикалы (CH_3- , C_2H_5-). Вспомните правило Марковникова о том, как присоединяется к алкенам (пропену) водород и галоген галогеноводорода, и вы поймете, что это правило носит частный характер. Сравните эти два примера уравнений реакций:



Примеры	Распределение электронной плотности	
Хлорметан	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \downarrow \delta^+ \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-} \\ \uparrow \\ \text{H} \end{array} $	$-I$ у атома Cl $+I$ у радикала $-\text{CH}_3$
Метанол	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \downarrow \delta^+ \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+} \\ \uparrow \\ \text{H} \end{array} $	$-I$ у атома O $+I$ у радикала $-\text{CH}_3$
Фенол		$-I$ } у атома O, $+M$ } причем $+M > -I$
Хлорвинил	$ \begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^- \quad \delta^- \\ \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{CH} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-} \end{array} $	$-I$ } у атома Cl, $+M$ } причем $-I > +M$
Метаналь	$ \begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^+ \quad \delta^- \\ \text{H} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{O}^{\delta-} \\ \quad \quad \quad \uparrow \\ \quad \quad \quad \text{H}^{\delta+} \end{array} $	$-I$ } у атома O $-M$ }

Мезомерный эффект ($-M$, $+M$) — смещение электронов π -связи или неподеленных электронных пар. Обозначается (\curvearrowright) (табл. 10).

В молекулах некоторых веществ проявляются и индукционный, и мезомерный эффекты одновременно. В этом случае они или усиливают друг друга (в альдегидах, карбоновых кислотах), или взаимно ослабляются (в хлорвиниле).

Результатом взаимного влияния атомов в молекулах является перераспределение электронной плотности.

Идею об определенном пространственном направлении химических связей впервые высказали французский химик Ж. А. Ле Бель и голландский химик Я. Х. Вант-Гофф в 1874 г. Предположения ученых полностью подтвердили физико-химические методы анализа. На свой-

ства веществ значительное влияние оказывает пространственное строение их молекул. Например, мы уже приводили формулы *цис*- и *транс*изомеров бутена-2, которые отличаются по своим свойствам (см. рис. 16).

Средняя энергия связи, которую необходимо разорвать при переходе одной формы в другую, равна примерно 270 кДж/моль; такого большого количества энергии при комнатной температуре у молекул нет. Для взаимного перехода одной формы бутена-2 в другую необходимо одну ковалентную связь разорвать и взамен образовать новую. Иными словами, этот процесс — пример химической реакции, а обе рассмотренные формы бутена-2 представляют собой различные химические соединения.

Вы, очевидно, помните, что важнейшей проблемой при синтезе каучука было получение каучука стереорегулярного строения. Необходимо было создать такой полимер, в котором структурные звенья располагались бы в строгом порядке (натуральный каучук, например, состоит только из *цис*звеньев), ведь от этого зависит такое важнейшее свойство каучука, как его эластичность.

Современная органическая химия различает два основных типа изомерии: структурную (изомерию цепи, изомерию положения кратных связей, изомерию гомологических рядов, изомерию положения функциональных групп) и стереоизомерию (геометрическую, или *цис*-, *транс*изомерию, оптическую, или зеркальную, изомерию).

Итак, вы смогли убедиться в том, что второе положение теории химического строения, четко сформулированное А. М. Бутлеровым, было неполным. С современных позиций это положение требует дополнения:

свойства веществ зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от их

- химического,
- электронного,
- пространственного строения.

Создание теории строения веществ сыграло важнейшую роль в развитии органической химии. Из науки преимущественно описательной она превратилась в науку созидательную, синтезирующую; появилась возможность судить о взаимном влиянии атомов в молекулах раз-

личных веществ (см. табл. 10). Теория строения создала предпосылки для объяснения и прогнозирования различных видов изомерии молекул органических соединений, а также направлений и механизмов протекания химических реакций.

На основе этой теории химии-органики создают вещества, которые не только заменяют природные, но по свойствам значительно их превосходят. Так, синтетические красители гораздо лучше и дешевле многих природных, например ализарина и индиго. В больших количествах производят синтетические каучуки с самыми разнообразными свойствами. Широкое применение находят пластмассы и волокна, изделия из которых используют в технике, быту, медицине, сельском хозяйстве.

Сравнивая две величайшие теории химии — теорию строения А. М. Бутлерова и теорию периодичности Д. И. Менделеева, — нетрудно заметить, что в обеих теориях так много общего в путях их становления, направлениях развития и общенаучном значении. Впрочем, в истории любой другой ведущей научной теории (теории Ч. Дарвина, генетике, квантовой теории и т. д.) можно найти такие общие этапы.



- 1 Установите параллели между двумя ведущими теориями химии — Периодическим законом и Периодической системой химических элементов Д. И. Менделеева и теорией химического строения органических соединений А. М. Бутлерова по следующим признакам: общее в предпосылках, общее в направлениях их развития, общее в прогностической роли.
- 2 Какую роль сыграла теория строения химических соединений в становлении Периодического закона?
- 3 Какие примеры из неорганической химии подтверждают универсальность каждого из положений теории строения химических соединений?
- 4 Фосфористая кислота H_3PO_3 относится к двухосновным кислотам. Предложите ее структурную формулу и рассмотрите взаимное влияние атомов в молекуле этой кислоты.
- 5 Напишите структурные формулы изомеров, имеющих состав $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. Назовите их по систематической номенклатуре. Определите виды изомерии.

- 6 Известны следующие формулы кристаллогидратов хлорида хрома (III): $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как вы назовете описанное явление?

§9 Полимеры

Если относительная молекулярная масса соединения больше 10 тыс., то такое соединение принято называть *высокомолекулярным*. Большинство высокомолекулярных соединений — полимеры.



Полимерами называют вещества, молекулы которых состоят из множества повторяющихся структурных звеньев, соединенных между собой химическими связями.

Вы уже знаете два основных способа получения полимеров — реакции полимеризации и реакции поликонденсации.

Реакции полимеризации

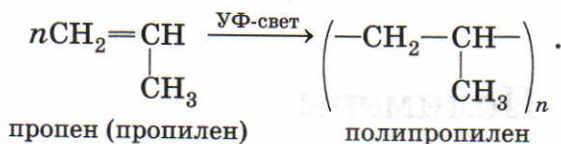


Реакция полимеризации — это химический процесс соединения множества исходных молекул низкомолекулярного вещества (мономера) в крупные молекулы (макромолекулы) полимера.

В реакцию полимеризации, как вы, очевидно, помните, могут вступать соединения, содержащие кратные связи, т. е. непредельные соединения. Это могут быть молекулы одного мономера или разных мономеров.

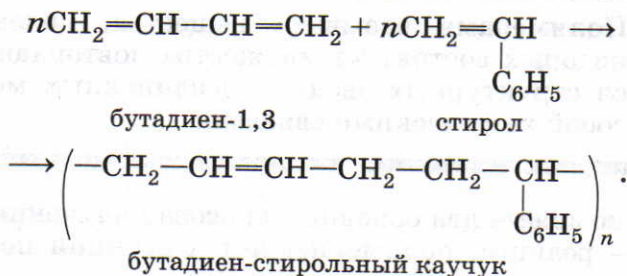
В первом случае происходит *реакция гомополимеризации* — соединение молекул одного мономера, во втором — *реакция сополимеризации* — соединение молекул двух и более исходных веществ.

К реакциям гомополимеризации относятся реакции получения полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида и т. д., например:



Выражение в скобках называют *структурным звеном*, а число n в формуле полимера — *степенью полимеризации*.

К реакциям сополимеризации относится, например, реакция получения бутадиен-стирольного каучука



Реакции поликонденсации

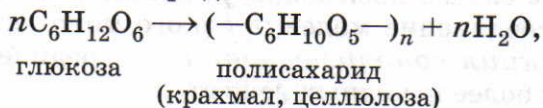


Реакция поликонденсации — это химический процесс получения макромолекулы полимера, идущий с образованием побочного низкомолекулярного продукта (чаще всего воды).

В реакции поликонденсации вступают молекулы мономеров с функциональными группами.

Как и в случае полимеризации, процессы поликонденсации разделяют на две группы:

- *реакции гомополиконденсации*, если полимер образуется из молекул одного мономера. Например, из молекул моносахаридов (глюкозы) в клетках растений образуются полисахариды:



(именно такую структуру имеют в основном известные нам полиэтилен и полипропилен);

- *разветвленную* (с ними мы встречались при изучении крахмала);

- *пространственную*, при которой линейные молекулы соединены между собой химическими связями (например, в вулканизированном каучуке — резине).

Геометрическая форма макромолекул полимеров, как увидим далее, существенно сказывается на их свойствах.

Линейные и разветвленные цепи полимеров можно превратить в пространственные структуры с помощью света, радиации или «сшивания» под действием химических реагентов. Вспомните хотя бы вулканизацию каучуков, а также отверждение фенолформальдегидных и полиэфирных смол или образование прочных пленок и покрытий из высыхающих масел и природных смол.

Линейные полимеры могут иметь как *кристаллическую*, так и *аморфную* структуру. Под кристаллическостью полимеров понимают упорядоченное расположение макромолекул или их частей. Аморфное строение характеризуется отсутствием упорядоченности. Разветвленные и пространственные полимеры, как правило, являются аморфными.

Физические свойства линейных и разветвленных полимеров очень зависят от межмолекулярного взаимодействия их макромолекул. Например, у целлюлозы они взаимодействуют между собой по всей длине, и поэтому ее волокна обладают высокой прочностью. Аналогично особо прочные волокна дают многие синтетические полимеры (полипропилен, полиэфир, полиамиды), линейные молекулы которых расположены вдоль оси растяжения. А вот разветвленные молекулы крахмала взаимодействуют лишь отдельными участками и поэтому не образуют прочных волокон.

Трехмерные структуры пространственных полимеров могут лишь временно деформироваться при растяжении, если они имеют сравнительно редкую сетку (вспомните резину), или бывают упругими либо хрупкими при нали-

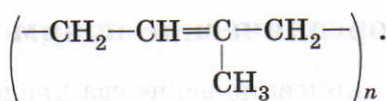
ции густой пространственной сети в зависимости от ее строения.

Понятие *молекулярная масса* для полимеров имеет некоторые особенности. При полимеризации в макромолекулы соединяется различное число молекул мономера в зависимости от того, когда произойдет обрыв растущей полимерной цепи. Вследствие этого образуются макромолекулы разной длины и разной массы. Поэтому обычно указываемая для такого вещества молекулярная масса — это только среднее ее значение.

На свойства полимеров большое влияние оказывает *регулярность*, которая проявляется в строгой последовательности соединения исходных молекул мономеров в макромолекуле полимера.

Полимеры, макромолекулы которых построены из звеньев одинаковой пространственной конфигурации или же из звеньев различной конфигурации, но обязательно чередующихся в цепи в определенном порядке, называют *стереорегулярными*. Полимеры с произвольным чередованием звеньев различной пространственной конфигурации называют *нестереорегулярными*.

Стереорегулярность имеет большое значение, как мы уже указывали ранее, в проявлении такого важнейшего свойства каучуков, как эластичность, которая играет определяющую роль при использовании этих материалов в автомобильных и авиационных шинах, испытывающих во время движения автомобилей и самолетов на посадочных полосах многократные деформации. Натуральный или изопреновый каучук имеет стереорегулярное строение. Его формула:



Атомы углерода при двойной углерод-углеродной связи в каждом звене соединены с разными атомами (группами атомов). Поэтому здесь возможна геометрическая изомерия. Оказалось, что группы $-\text{CH}_2-$ в макромолекулах каучука расположены не беспорядочно, а по одну

$$\begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{CH}_2-\dots \end{array}; \quad \begin{array}{ccc} \text{H}_3\text{C} & & \text{CH}_2-\dots \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} & & \text{H} \end{array}$$

цисформа *трансформа*

В условиях химического синтеза добиться стереорегулярного строения долгое время не удавалось, и это отражалось на свойствах полимера.

Получен и бутадиеновый каучук стереорегулярного строения. Чтобы такой каучук отличить от бутадиенового, не имеющего регулярного строения, его называют *дивиниловым*. Оказалось, что по стойкости к истиранию дивиниловый каучук даже превосходит натуральный. Это делает его особенно ценным для изготовления протекторов (наружной части) шин, которые изнашиваются особенно быстро.

Многие неорганические вещества представляют собой полимеры. Это пластическая сера, черный фосфор, красный фосфор, селен и теллур цепочечного строения, оксид кремния (IV) и кремниевая кислота, силикаты, полифосфаты и т. д. Природные сетчатые неорганические полимеры входят в состав большинства минералов земной коры.

Вам, вероятно, известно и такое неорганическое полимерное волокно, как асбест или горный лен.

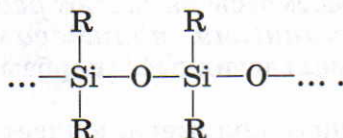
Природные сетчатые неорганические полимеры перерабатывают в стекла, волокна, ситаллы, керамику и т. д.

Интересны такие неорганические полимеры, которые являются аллотропными видоизменениями углерода:

- карбин $\dots - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \dots$;
- поликумулен $\dots = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \text{C} = \dots$.

Элементоорганические полимеры — это такие полимеры, которые в основной цепи содержат атомы не углерода, а других химических элементов (кислорода, титана, кремния). Боковые цепи в таких полимерах представлены органическими радикалами.

Так, в 1935 г. нашим соотечественником К. А. Андриановым были получены кремнийорганические полимеры — силиконы, состав которых можно отобразить так:



Эти вещества имеют высокую термостойкость, замечательные электроизоляционные свойства, они химически инертны, гидрофобны (не смачиваются водой) и т. д. Дальнейшее повышение термостойкости полимеров, очевидно, связано с проблемой синтеза неорганических полимеров, в молекулах которых нет атомов углерода.

Пластмассы



Пластмассами называют материалы, изготовляемые на основе полимеров, способные приобретать при нагревании заданную форму и сохранять ее после охлаждения.

Как правило, пластмасса — это смесь нескольких веществ; полимер — это лишь одно из них, но самое важное. Именно он связывает все компоненты пластмассы в единое, более или менее однородное целое. Поэтому полимер называют связующим.

Первые пластмассы получали на основе природных полимеров — производных целлюлозы, каучука и т. д. Потом в качестве связующих стали применять и синтетические полимеры — фенолформальдегидные смолы, полиэфир и т. д.

Понятно, что превращать в готовые изделия удобнее те пластмассы, которые обратимо твердеют и размягчаются. Это *термопласты*, или *термопластичные полимеры*. Их можно рационально обрабатывать и перерабатывать методом литья под давлением, вакуумной формовки, профильным прессованием. К таким пластмассам относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиамиды.

Если же в процессе формирования изделия происходит сшивка макромолекул и полимер, твердея, приобретает сетчатое строение, то это вещество уже нельзя возвратить в вязкотекучее состояние нагреванием или растворением. Такие пластмассы называют *реактопластами* или *термореактивными полимерами*. К ним относятся фенолформальдегидные, карбамидные и полиэфирные смолы.

Кроме связующего полимера, в пластмассы часто вводят добавки разного назначения, наполнители, красители, вещества, повышающие механические свойства, термостойкость и устойчивость к старению.

Наполнители в виде порошка или волокна, которые вводят в пластмассы, значительно удешевляют их. Вместе с тем они могут придать пластмассам и многие специфические свойства. Так, пластмассы с наполнителем в виде алмазной и карборундовой пыли — это абразивы, т. е. отличный шлифовальный материал.

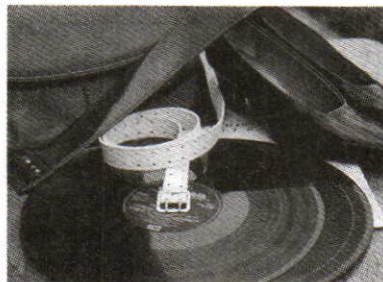


Рис. 19. Изделия из поливинилхлорида (ПВХ)

Основные потребители пластмасс — это прежде всего строительная индустрия, машиностроение, электротехника, транспорт, производство упаковочных материалов, товаров народного потребления (рис. 19).

Широкому применению пластмасс способствуют низкая стоимость, легкость пе-

переработки и свойства, которые часто не уступают металлам и сплавам или даже превосходят их. Так, изделия из пластмасс очень легкие, устойчивы к коррозии и агрессивным средам, прочны, обладают отличными оптическими и изоляционными свойствами.

Волокна

Волокна — это полимеры линейного строения, которые пригодны для изготовления нитей, жгутов, текстильных материалов.

Природные волокна по происхождению делят на три группы:

- растительные (хлопок, лен, пенька и т. д.);
- животные (шерсть, шелк);
- минеральные (асбест).

Химические волокна получают из растворов или расплавов волокнообразующих полимеров. Их подразделяют на две группы:

- искусственные, которые получают из природных полимеров или продуктов их переработки, главным образом из целлюлозы и ее эфиров (вискозные, ацетатные и др.);
- синтетические, которые получают из синтетических полимеров (капрон, лавсан, энант, нейлон и др.).

Биополимеры

Биополимеры — это хорошо известные вам белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты.

Белки — это биополимеры, состоящие из остатков α -аминокислот.

В белках выделяют четыре уровня структур.

Первичную структуру белков можно рассматривать как линейную структуру. Она определяется порядком чередования остатков молекул α -аминокислот в полипептидной цепи и обуславливает белковую индивидуальность всех живых организмов на Земле. Как из букв

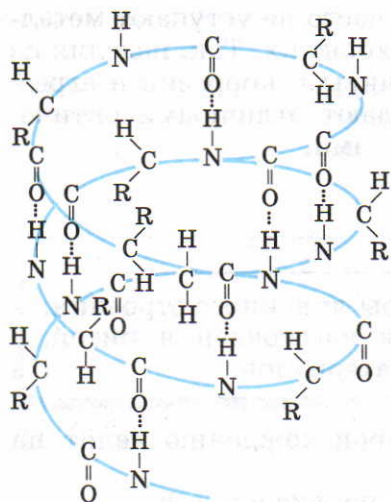


Рис. 20. Вторичная (спиралевидная) структура молекулы белка

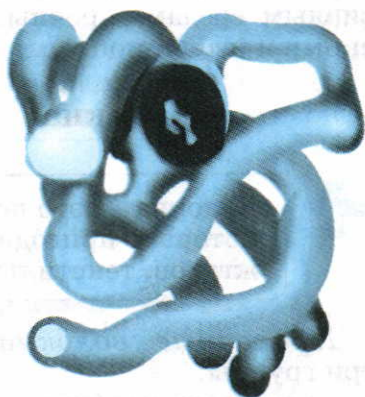


Рис. 21. Модель молекулы белка миоглобина (третичная структура)

алфавита можно построить бесконечное множество слов, так и из немногим более чем 20 α -аминокислот природа создает все многообразие белков. У каждого организма свой неповторимый, как рисунок отпечатков пальцев, набор белковых молекул. На неприятии «чужих» белковых наборов (например, микробных) основана такая защитная реакция организма, как иммунитет и отторжение.

Вторичная структура белков (чаще всего спиралевидная) определяется особенностями скручивания (типом укладки) полипептидных цепей белковых молекул в спираль за счет возникновения водородных связей между группами $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{NH}-$ (рис. 20).

Третичная структура белков (у большинства белков клубочковидная или глобулярная) определяется пространственным расположением белковых спиралей за счет возникновения водородных, амидных, дисульфидных связей, а также гидрофобных взаимодействий. Третичная структура в виде определенной пространственной конфигурации с выступами и впадинами, с обращенными наружу функциональными группами обуславливает специфическую биологическую активность белковой молекулы (рис. 21).

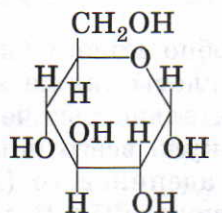
Некоторые белки (например, гемоглобин) имеют четвертичную структуру.

Четвертичная структура образуется в макромолекулах, в состав которых входит несколько полипептидных цепей. Эта структура соответствует размещению в пространстве полипептидных цепей, не связанных между собой ковалентными связями.

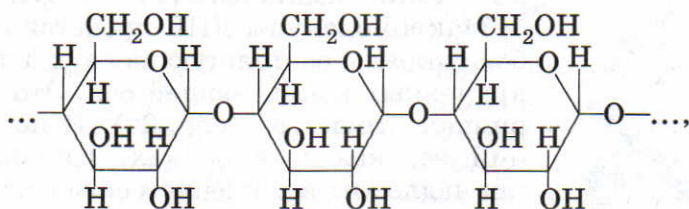


Полисахариды — это биополимеры, состоящие из остатков моносахаридов.

Представителями полисахаридов являются, например, крахмал и целлюлоза. И опять вы можете убедиться в том, насколько важное значение имеет пространственное строение для свойств веществ. Ведь в основе столь разительных отличий крахмала и целлюлозы, имеющих общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, лежит тот факт, что крахмал — ценное питательное вещество, запасной углевод растительной клетки — построен из остатков молекул α -глюкозы:

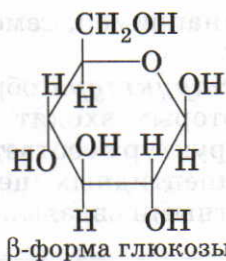


α -форма глюкозы



звенья макромолекулы крахмала

а целлюлоза — дополнительная механическая оболочка растительной клетки — построена из остатков молекул β -глюкозы:



Полинуклеотиды, или нуклеиновые кислоты, — это биополимеры, состоящие из остатков нуклеотидов.

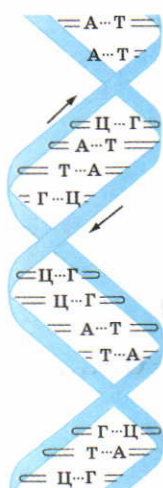


Рис. 22. Схема строения двойной спирали ДНК

Подобно молекулам белков, нуклеиновые кислоты также характеризуются последовательностью чередования в их макромолекуле всего четырех видов нуклеотидов: аденинового (А), гуанинового (Г), цитозинового (Ц) (в молекуле любой нуклеиновой кислоты), урацилового (У) — в РНК или тиминового (Т) — в ДНК.

Макромолекулы ДНК представляют собой спираль, состоящую из двух цепей, закрученных вокруг общей оси. Это их вторичная структура (рис. 22). В поддержании ее, как и в белках, важная роль принадлежит водородным связям. Образуются они между азотистыми основаниями разных цепей макромолекулы, располагающимися, в отличие от радикалов белковых молекул, не снаружи, а внутри спирали.

Нуклеиновые кислоты — РНК и ДНК — выполняют важнейшую роль в хранении и передаче наследственной информации организма, в биосинтезе белка, о чем вы конечно же знаете из курса общей биологии. Изучение биополимеров, особенно белков и нуклеиновых кислот, привело к созданию новых наук — биоорганической химии, молекулярной биологии, генной инженерии, открывающих перед человечеством неисчерпаемые возможности глубокого проникновения в тайны жизни и все более широкого использования постигаемых закономерностей в практических целях.

В заключение обобщим наши сведения о классификации полимеров с помощью схемы 1.

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Схема 1





- 1 Какие вещества называют полимерами?
- 2 Почему поливинилхлорид и фенолформальдегидные пластмассы «относятся» к нагреванию по-разному?
- 3 Чем объяснить, что при обычных условиях этилен — газ, а полиэтилен — твердое нелетучее вещество?
- 4 Почему так различны по физическим свойствам углекислый газ (CO_2) и кварц (SiO_2)?
- 5 Приведите примеры реакций полимеризации, сополимеризации, поликонденсации.
- 6 Какие из перечисленных признаков характеризуют натуральный каучук: а) пространственный полимер; б) термопластичный полимер; в) стереорегулярный полимер; г) продукт вулканизации; д) искусственный полимер?

§ 10

Дисперсные системы и растворы

Чистые вещества в природе встречаются очень редко. Смеси разных веществ в различных агрегатных состояниях могут образовывать гетерогенные и гомогенные системы — дисперсные системы и растворы.



Дисперсными называют гетерогенные системы, в которых одно вещество в виде очень мелких частиц равномерно распределено в объеме другого.

То вещество, которое присутствует в меньшем количестве и распределено в объеме другого, называют *дисперсной фазой*. Она может состоять из нескольких веществ.

Вещество, присутствующее в большем количестве, в объеме которого распределена дисперсная фаза, называют *дисперсионной средой*. Между ней и частицами дисперсной фазы существует поверхность раздела, поэтому дисперсные системы называют гетерогенными (неоднородными).

И дисперсионную среду, и дисперсную фазу могут представлять вещества, находящиеся в различных

агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном.

В зависимости от сочетания агрегатного состояния дисперсионной среды и дисперсной фазы можно выделить 8 видов таких систем (табл. 11).

По величине частиц веществ, составляющих дисперсную фазу, дисперсные системы делят на *грубодисперсные* (взвеси) с размерами частиц более 100 нм и *тонкодисперсные* (коллоидные растворы или коллоидные системы) с размерами частиц от 100 до 1 нм. Если же вещество раздроблено до молекул или ионов размером менее 1 нм, образуется гомогенная система — *раствор*. Она однородна (гомогенна), поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и средой нет.

Уже беглое знакомство с дисперсными системами и растворами показывает, насколько они важны в повседневной жизни и в природе (см. табл. 11).

ПРИМЕРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Таблица 11

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры некоторых природных и бытовых дисперсных систем
Газ	Жидкость	Туман, попутный газ с капельками нефти, карбюраторная смесь в двигателях автомобилей (капельки бензина в воздухе), аэрозоли
	Твердое вещество	Пыли в воздухе, дымы, смог, сажистые (пыльные и песчаные бури), аэрозоли
Жидкость	Газ	Шипучие напитки, пены
	Жидкость	Эмульсии. Жидкие среды организма (плазма крови, лимфа, пищеварительные соки), жидкое содержимое клеток (цитоплазма, карิโอплазма)
	Твердое вещество	Золи, гели, пасты (кисели, студни, клеи). Речной и морской ил, взвешенные в воде; строительные растворы

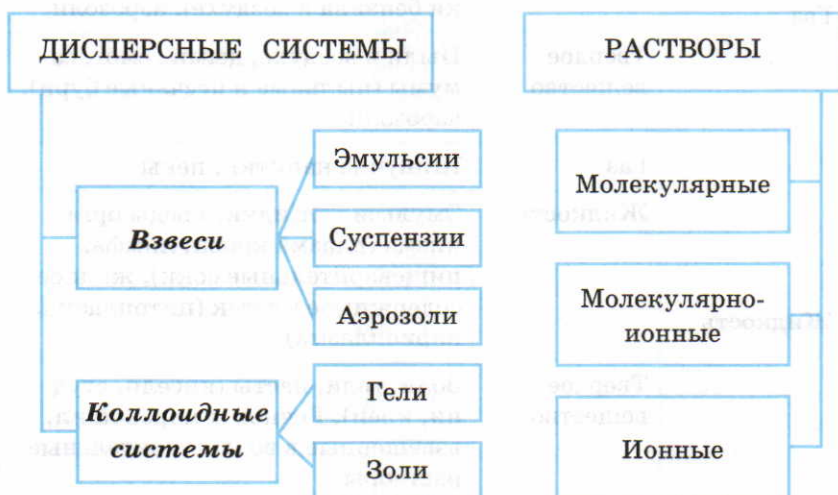
Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры некоторых природных и бытовых дисперсных систем
Твердое вещество	Газ	Снежный настил с пузырьками воздуха в нем, почва, текстильные ткани, кирпич и керамика, поролон, пористый шоколад, порошки
	Жидкость	Влажная почва, медицинские и косметические средства (мази, тушь, помада и т. д.)
	Твердое вещество	Горные породы, цветные стекла, некоторые сплавы

Судите сами: без нильского ила не состоялась бы великая цивилизация Древнего Египта; без воды, воздуха, горных пород и минералов вообще бы не существовала живая планета — наш общий дом — Земля; без клеток не было бы живых организмов и т. д.

Классификация дисперсных систем и растворов представлена на схеме 2.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И РАСТВОРОВ

Схема 2



Взвеси

Взвеси — это дисперсные системы, в которых размер частиц фазы более 100 нм. Это непрозрачные системы, отдельные частицы которых можно заметить невооруженным глазом. Дисперсная фаза и дисперсионная среда легко разделяются отстаиванием. Такие системы разделяют на три группы:

1) *эмульсии* (и среда, и фаза — нерастворимые друг в друге жидкости). Это хорошо известные вам молоко, лимф, водоземulsionные краски и т. д.;

2) *суспензии* (среда — жидкость, а фаза — нерастворимое в ней твердое вещество). Это строительные растворы (например, «известковое молоко» для побелки), взвешенный в воде речной и морской ил, живая взвесь микроскопических живых организмов в морской воде — планктон, которым питаются гиганты киты, и т. д.;

3) *аэрозоли* — взвеси в газе (например, в воздухе) мелких частиц жидкостей или твердых веществ. Различают *пыли, дымы, туманы*. Первые два вида аэрозолей представляют собой взвеси твердых частиц в газе (более крупные частицы в пылях), последний — взвесь мелких капелек жидкости в газе. Например, природные аэрозоли: туман, грозовые тучи — взвесь в воздухе капелек воды, дым — мелких твердых частиц. А смог, висающий над крупнейшими городами мира, также аэрозоль с твердой и жидкой дисперсной фазой. Жители населенных пунктов вблизи цементных заводов страдают от всегда висающей в воздухе тончайшей цементной пыли, образующейся при размоле цементного сырья и продукта его обжига — клинкера. Аналогичные вредные аэрозоли — пыли — имеются и в городах с металлургическими производствами. Дым заводских труб, смоги, мельчайшие капельки слюны, вылетающие изо рта больного гриппом, также вредные аэрозоли.

Аэрозоли играют важную роль в природе, быту и производственной деятельности человека. Скопления облаков, обработка полей химикатами, нанесение лакокрасочных покрытий при помощи пульверизатора, распыление топлива, выработка сухих молочных продуктов, лечение дыхательных путей (ингаляция) — примеры тех явлений и процессов, где аэрозоли приносят пользу.

Аэрозоли — туманы над морским прибоем, вблизи водопадов и фонтанов, возникающая в них радуга доставляет человеку радость, эстетическое удовольствие.

Для химии наибольшее значение имеют дисперсные системы, в которых средой является вода.

Коллоидные системы

Коллоидные системы — это такие дисперсные системы, в которых размер частиц фазы от 100 до 1 нм. Эти частицы не видны невооруженным глазом, и дисперсная фаза и дисперсионная среда в таких системах отстаиванием разделяются с трудом.

Их подразделяют на золи (коллоидные растворы) и гели (студни).

1. **Коллоидные растворы**, или **золи**. Это большинство жидкостей живой клетки (цитоплазма, ядерный сок — кариоплазма, содержимое органоидов и вакуолей) и живого организма в целом (кровь, лимфа, тканевая жидкость, пищеварительные соки, гуморальные жидкости и т. д.). Такие системы образуют клеи, крахмал, белки, некоторые полимеры.

Коллоидные растворы могут быть получены в результате химических реакций; например, при взаимодействии растворов силикатов калия или натрия («растворимого стекла») с растворами кислот образуется коллоидный раствор кремниевой кислоты. Золь образуется и при гидролизе хлорида железа (III) в горячей воде. Коллоидные растворы внешне похожи на истинные растворы. Их отличают от последних по образующейся «светящейся дорожке» — конусу при пропускании через них луча света. Это явление называют *эффектом Тиндаля*. Более крупные, чем в истинном растворе, частицы дисперсной фазы золь отражают свет от своей поверхности, и наблюдатель видит в сосуде с коллоидным раствором светящийся конус. В истинном растворе он не образуется. Аналогичный эффект, но только для аэрозольного, а не жидкого коллоида, вы можете наблюдать в кинотеатрах при прохождении луча света от киноаппарата через воздух кинозала.

Частицы дисперсной фазы коллоидных растворов нередко не оседают даже при длительном хранении из-за непрерывных соударений с молекулами растворителя за счет теплового движения. Они не слипаются и при сближении друг с другом из-за наличия на их поверхности одноименных электрических зарядов. Но при определенных условиях может происходить процесс коагуляции.

Коагуляция — явление слипания коллоидных частиц и выпадения их в осадок — наблюдается при нейтрализации зарядов этих частиц, когда в коллоидный раствор добавляют электролит. При этом раствор превращается в суспензию или гель. Некоторые органические коллоиды коагулируют при нагревании (клей, яичный белок) или при изменении кислотно-щелочной среды раствора.

2. Вторая подгруппа коллоидных систем — это *гели*, или *студни*, представляющие собой студенистые осадки, образующиеся при коагуляции зольей. К ним относят большое количество полимерных гелей, столь хорошо известные вам кондитерские, косметические и медицинские гели (желатин, холодец, желе, мармелад, торт-суфле «Птичье молоко») и конечно же бесконечное множество природных гелей: минералы (опал), тела медуз, хрящи, сухожилия, волосы, мышечная и нервная ткани и т. д. Историю развития жизни на Земле можно одновременно считать историей эволюции коллоидного состояния вещества. Со временем структура гелей нарушается — из них выделяется вода. Это явление называют *синергизмом*.

Растворы



Раствором называют гомогенную систему, состоящую из двух и более веществ.

Растворы всегда однофазны, т. е. представляют собой однородный газ, жидкость или твердое вещество. Это связано с тем, что одно из веществ распределено в массе

другого в виде молекул, атомов или ионов (размер частиц менее 1 нм).

Растворы называют *истинными*, если требуется подчеркнуть их отличие от коллоидных растворов.

Растворителем считают вещество, агрегатное состояние которого не изменяется при образовании раствора. Например, вода в водных растворах поваренной соли, сахара, углекислого газа. Если же раствор образовался при смешении газа с газом, жидкости с жидкостью и твердого вещества с твердым, растворителем считают тот компонент, которого больше в растворе. Так, воздух — это раствор кислорода, благородных газов, углекислого газа в азоте (растворитель). Столовый уксус, в котором содержится от 5 до 9% уксусной кислоты, представляет собой раствор этой кислоты в воде (растворитель — вода). При кристаллизации жидкого сплава серебра и золота можно получить твердые растворы разного состава.

Наибольшее значение имеют водные растворы. Природная вода всегда содержит растворенные вещества. Природные водные растворы участвуют в процессах почвообразования и снабжают растения питательными веществами. Сложные процессы жизнедеятельности, происходящие в организмах человека и животных, также протекают в растворах. Многие технологические процессы в химической и других отраслях промышленности, например получение кислот, металлов, бумаги, соды, удобрений, протекают в растворах.

Количественный состав растворов выражают, используя понятие «концентрация», т. е. относительное содержание вещества в растворе.

Концентрацию растворов можно выражать по-разному.



Массовая доля вещества в растворе w — отношение массы растворенного вещества ($m_{\text{р. в}}$) к массе раствора ($m_{\text{р-ра}}$):

$$w = \frac{m_{\text{р. в}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Если массовая доля выражена в процентах, то на практике она называется процентной концентрацией $w\%$:

$$w\% = w \cdot 100\%.$$

Например, раствор гидроксида натрия с массовой долей 0,1, или 10% -й раствор, — это такой раствор, в 100 г которого содержится 10 г гидроксида натрия и 90 г воды.



Молярная концентрация C — отношение количества вещества растворенного вещества (n) к объему раствора (V):

$$C = \frac{n}{V} \text{ (моль/л).}$$

Ранее (и иногда в настоящее время) для обозначения молярной концентрации применяли букву M . Так, 0,5 М H_2SO_4 обозначает раствор серной кислоты, в каждом литре которого содержится 0,5 моль, т. е. 49 г серной кислоты.



Моляльная концентрация B — отношение количества растворенного вещества (n) к массе растворителя (m):

$$B = \frac{n}{m_{\text{р-ля}}} \text{ (моль/кг).}$$

Например, моляльная концентрация раствора, приготовленного из 10 г поваренной соли и 500 г воды, равна 0,34 моль/кг: $B(\text{NaCl}) = m(\text{NaCl})/M(\text{NaCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) = 10/58,5 \cdot 0,5 = 0,34$ моль/кг.

Растворы подразделяют на три группы:

- *молекулярные* — это водные растворы неэлектролитов — органических веществ (спирта, глюкозы, сахарозы и т. д.);
- *молекулярно-ионные* — это растворы слабых электролитов (азотистой, сероводородной кислот и др.);
- *ионные* — это растворы сильных электролитов (щелочей, солей, кислот — NaOH , K_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4).

Раньше существовали две точки зрения на природу растворения и растворов: физическая и химическая. Согласно первой, растворы рассматривали как механические смеси, согласно второй — как нестойкие химические соединения частиц растворенного вещества с водой или другим растворителем. Последняя теория была высказана в 1887 г. Д. И. Менделеевым, который посвятил исследованию растворов более 40 лет. Современная химия рассматривает растворение как физико-химический процесс, а растворы как физико-химические системы.

Более точное определение раствора таково:



раствор — гомогенная (однородная) система, состоящая из частиц растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Поведение и свойства растворов электролитов, как вы хорошо знаете, объясняет другая важнейшая теория химии — теория электролитической диссоциации, разработанная С. Аррениусом, развитая и дополненная учениками Д. И. Менделеева, и в первую очередь И. А. Каблуковым.



- 1 Что такое дисперсные системы?
- 2 При повреждении кожи (ранке) наблюдается свертывание крови — коагуляция золя. В чем сущность этого процесса? Почему это явление выполняет защитную функцию для организма? Как называют болезнь, при которой свертывание крови затруднено или не наблюдается?
- 3 Расскажите о значении различных дисперсных систем в быту.
- 4 Проследите эволюцию коллоидных систем в процессе развития жизни на Земле.
- 5 Определите массу соли, содержащейся в 200 г раствора, если ее массовая доля в растворе составляет 15%.
Ответ: 30 г.
- 6 Определите молярную концентрацию раствора, в 400 мл которого содержится 1 г гидроксида натрия.
Ответ: 0,0625 моль/л.

Глава третья

Химические реакции

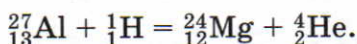
§ 11 Классификация химических реакций



Химические реакции, или химические явления, — это процессы, в результате которых из одних веществ образуются другие, отличающиеся от них по составу и (или) строению.

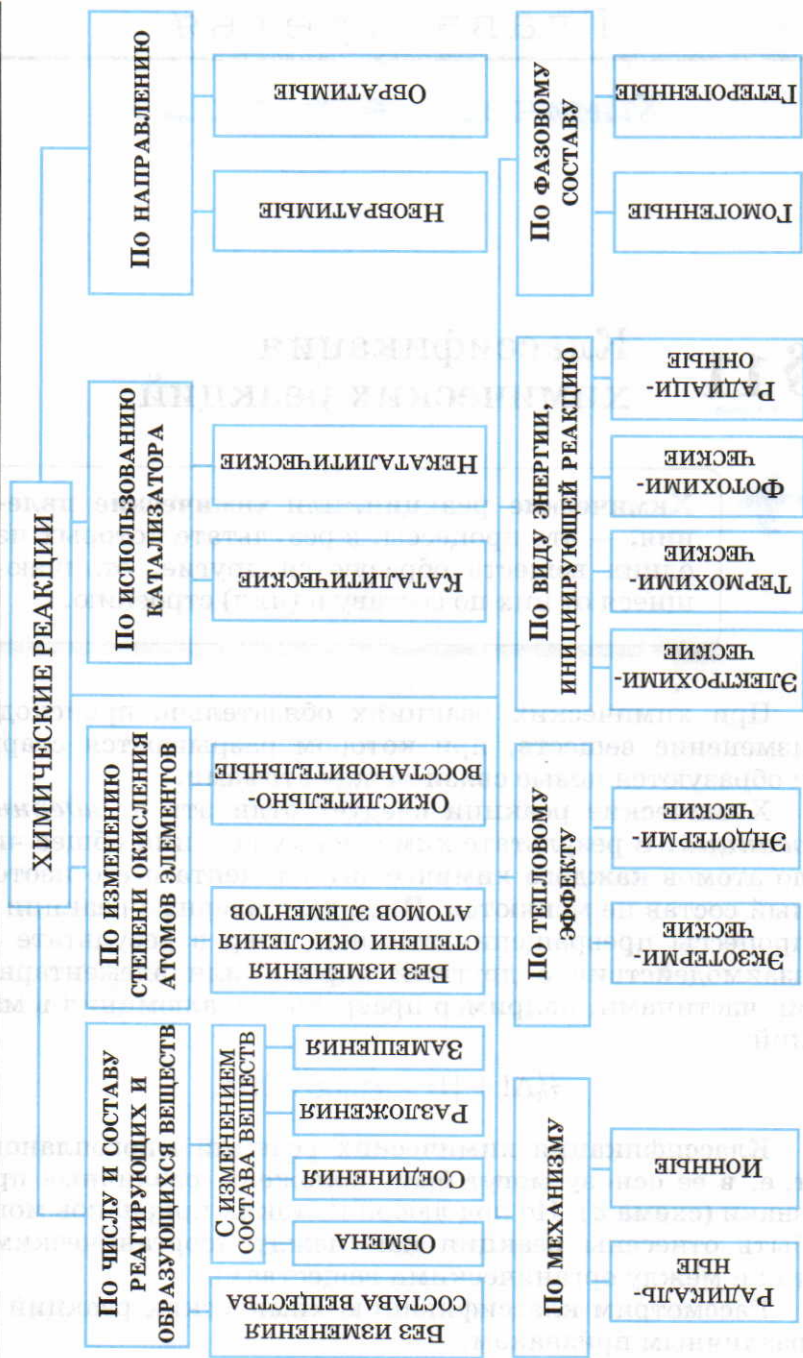
При химических реакциях обязательно происходит изменение веществ, при котором разрываются старые и образуются новые связи между атомами.

Химические реакции следует отличать от *ядерных реакций*. В результате химических реакций общее число атомов каждого химического элемента и его изотопный состав не меняются. Иное дело ядерные реакции — процессы превращения атомных ядер в результате их взаимодействия с другими ядрами или элементарными частицами, например превращение алюминия в магний:



Классификация химических реакций многопланова, т. е. в ее основу могут быть положены различные признаки (схема 3). Но под любой из таких признаков могут быть отнесены реакции как между неорганическими, так и между органическими веществами.

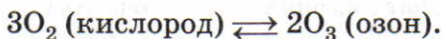
Рассмотрим классификацию химических реакций по различным признакам.



По числу и составу реагирующих веществ

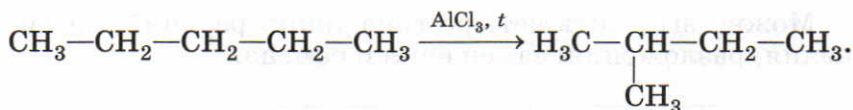
Реакции, идущие без изменения состава веществ

К таким реакциям можно отнести процессы получения аллотропных модификаций одного химического элемента, например:



К этому типу реакций могут быть отнесены реакции изомеризации, которые идут без изменения не только качественного, но и количественного состава молекул веществ, например:

1. Изомеризация алканов.

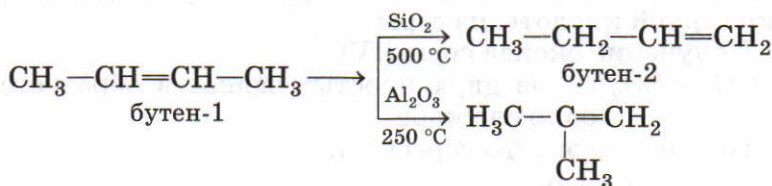


n-пентан

2-метилбутан (изопентан)

Реакция изомеризации алканов имеет большое практическое значение, так как углеводороды изостроения обладают меньшей способностью к детонации.

2. Изомеризация алкенов.



бутен-1

бутен-2

CH_3

2-метилпропен
(изобутилен)

3. Получение серной кислоты:

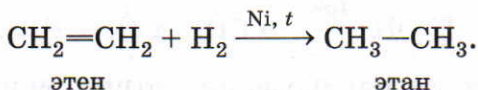
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ — из двух сложных веществ образуется одно сложное.

Примером реакции соединения, при которой одно сложное вещество образуется из более чем двух исходных, может служить заключительная стадия получения азотной кислоты:

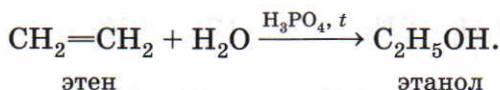


В органической химии реакции соединения принято называть «реакциями присоединения». Многообразие таких реакций можно рассмотреть на примере блока реакций, характеризующих свойства непредельных веществ, например этилена:

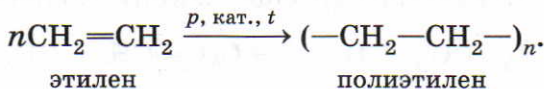
1. Реакция гидрирования — присоединения водорода:



2. Реакция гидратации — присоединения воды:



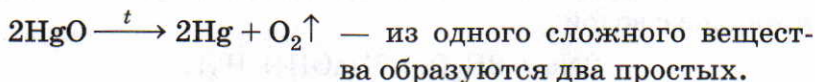
3. Реакция полимеризации:



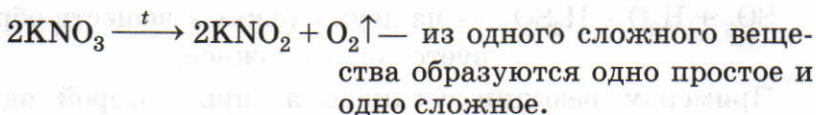
Реакции разложения — это такие реакции, при которых из одного сложного вещества образуется несколько новых веществ.

В неорганической химии многообразие таких реакций можно рассмотреть на блоке реакций получения кислорода лабораторными способами:

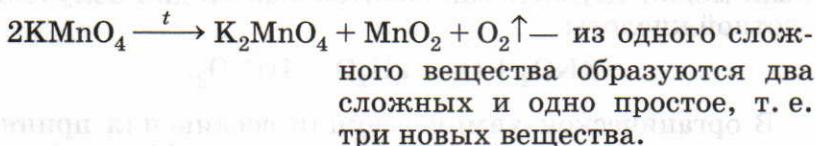
1. Разложение оксида ртути (II):



2. Разложение нитрата калия:

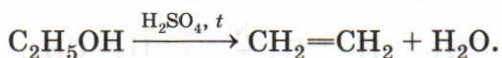


3. Разложение перманганата калия:

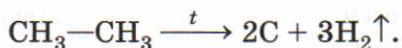
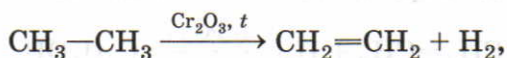


В органической химии реакции разложения можно рассмотреть на блоке реакций получения этилена в лаборатории и в промышленности:

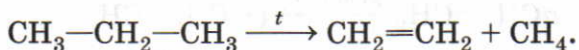
1. Реакция дегидратации (отщепления воды) этанола:



2. Реакция дегидрирования (отщепление водорода) этана:



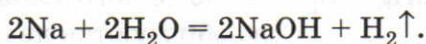
3. Реакция крекинга (расщепления) пропана:



Реакции замещения — это такие реакции, в результате которых атомы простого вещества замещают атомы какого-нибудь элемента в сложном веществе.

В неорганической химии примером таких процессов может служить блок реакций, характеризующих свойства металлов:

1. Взаимодействие щелочных или щелочноземельных металлов с водой:



Она формально является реакцией обмена, но с точки зрения изменений, происходящих с органическим веществом, это реакция замещения.

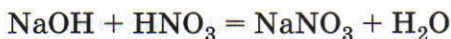


Реакции обмена — это такие реакции, при которых два сложных вещества обмениваются своими составными частями.

Эти реакции характеризуют свойства электролитов в растворах и протекают по правилу Бертолле, т. е. *только в том случае, если в результате образуется осадок (нерастворимое или малорастворимое вещество), газ или малодиссоциирующее вещество* (например, вода H_2O).

В неорганической химии это может быть блок реакций, характеризующих, например, свойства растворимых оснований (щелочей).

1. Реакция нейтрализации, идущая с образованием соли и воды:



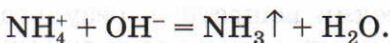
или в ионном виде:



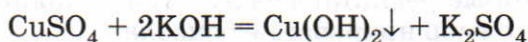
2. Реакция между щелочью и солью, идущая с образованием газа и воды:



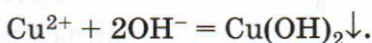
или в ионном виде:



3. Реакция между щелочью и солью, идущая с образованием осадка:

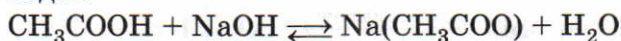


или в ионном виде:



В органической химии можно рассмотреть блок реакций, характеризующих, например, свойства уксусной кислоты.

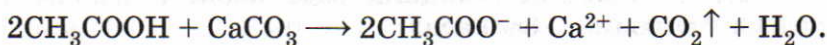
1. Реакция, идущая с образованием слабого электролита — воды:



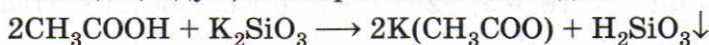
или



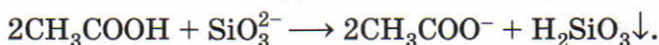
2. Реакция, идущая с образованием газа:



3. Реакция, идущая с образованием осадка:



или



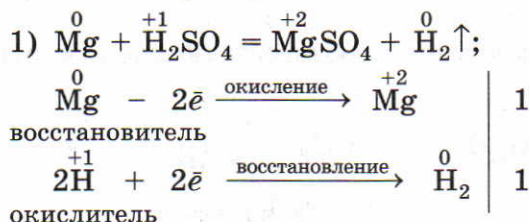
По изменению степеней окисления химических элементов, образующих вещества

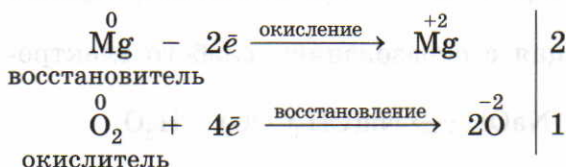
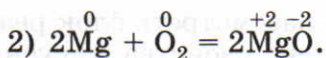
По этому признаку различают окислительно-восстановительные реакции и реакции, протекающие без изменения степеней окисления химических элементов.



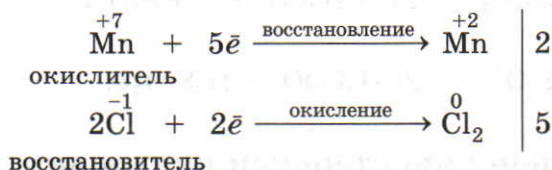
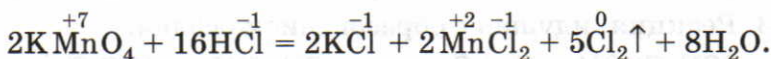
Реакции, идущие с изменением степеней окисления элементов, или **окислительно-восстановительные реакции**.

К ним относится множество реакций, в том числе все реакции замещения, а также те реакции соединения и разложения, в которых участвует хотя бы одно простое вещество, например:



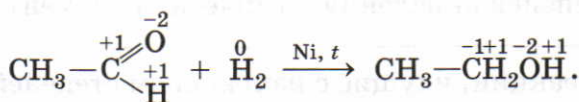


Как вы помните, коэффициенты в сложных окислительно-восстановительных реакциях расставляют, используя метод электронного баланса:



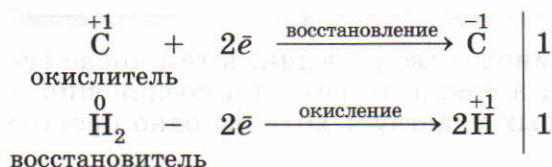
В органической химии ярким примером окислительно-восстановительных реакций могут служить свойства альдегидов.

1. Они восстанавливаются в соответствующие спирты:

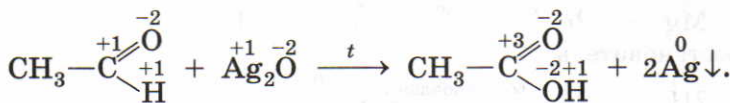


уксусный альдегид

этиловый спирт

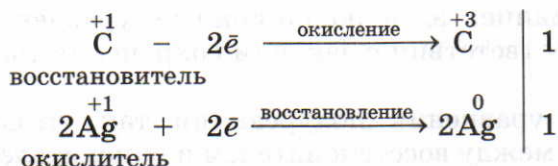


2. Альдегиды окисляются в соответствующие кислоты:



уксусный альдегид

уксусная кислота

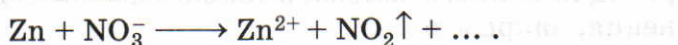


Сущность всех приведенных выше примеров окислительно-восстановительных реакций была представлена с помощью хорошо известного вам метода электронного баланса. Он основан на сравнении степеней окисления атомов в реагентах и продуктах реакции и на балансировании числа электронов в процессах окисления и восстановления. Этот метод применяют для составления уравнений реакций, протекающих в любых фазах. Этим он универсален и удобен. Но в то же время он имеет серьезный недостаток — при выражении сущности окислительно-восстановительных реакций, протекающих в растворах, указываются частицы, которые реально не существуют.

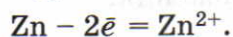
В этом случае удобнее использовать другой метод — **метод полуреакций**. Он основан на составлении ионно-электронных уравнений для процессов окисления и восстановления с учетом реально существующих частиц и последующем суммировании их в общее уравнение. В этом методе не используют понятие «степень окисления», а продукты определяются при выводе уравнения реакции.

Продemonстрируем этот метод на примере: составим уравнение окислительно-восстановительной реакции цинка с концентрированной азотной кислотой.

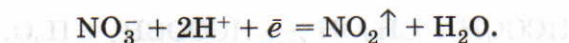
1. Записываем ионную схему процесса, которая включает только восстановитель и продукт его окисления, окислитель и продукт его восстановления:



2. Составляем ионно-электронное уравнение процесса окисления (это 1-я полуреакция):

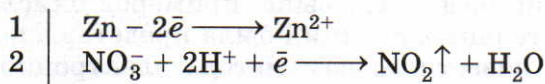


3. Составляем ионно-электронное уравнение процесса восстановления (это 2-я полуреакция):



Обратите внимание: электронно-ионные уравнения составляются в соответствии с законом сохранения массы и заряда.

4. Записываем уравнения полуреакций так, чтобы число электронов между восстановителем и окислителем было сбалансировано:



5. Суммируем почленно уравнения полуреакций. Составляем общее ионное уравнение реакции:

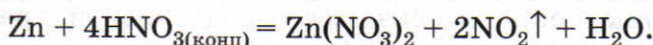


Проверяем правильность составления уравнения реакции в ионном виде:

Соблюдение равенства по числу атомов элементов и по числу зарядов

1. Число атомов элементов должно быть равно в левой и правой частях ионного уравнения реакции.
2. Общий заряд частиц в левой и правой частях ионного уравнения должен быть одинаков.

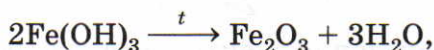
6. Записываем уравнение в молекулярной форме. Для этого добавляем к ионам, входящим в ионное уравнение, необходимое число ионов противоположного заряда:



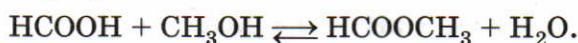
Реакции, идущие без изменения степеней окисления химических элементов. К ним, например, относятся все реакции ионного обмена, а также многие реакции соединения, например:



многие реакции разложения:



реакции этерификации:

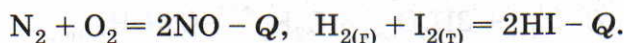


По тепловому эффекту

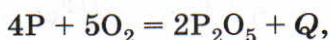
По тепловому эффекту реакции делят на экзотермические и эндотермические.

Экзотермические реакции протекают с выделением энергии.

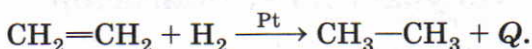
К ним относятся почти все реакции соединения. Редкое исключение составляют эндотермические реакции синтеза оксида азота (II) из азота и кислорода и реакция газообразного водорода с твердым иодом:



Экзотермические реакции, которые протекают с выделением света и теплоты, относят к *реакциям горения*, например:



Гидрирование этилена — пример экзотермической реакции:



Она идет при комнатной температуре.

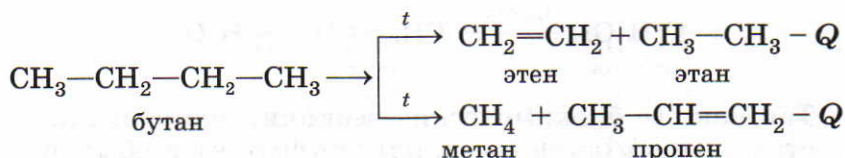
Эндотермические реакции протекают с поглощением энергии.

Очевидно, что к ним будут относиться почти все реакции разложения, например:

1. Обжиг известняка:



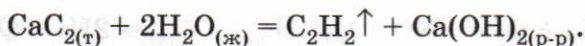
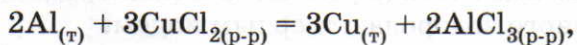
2. Крекинг бутана:



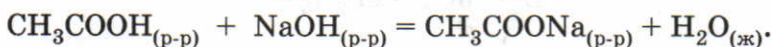
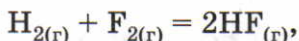
По агрегатному состоянию реагирующих веществ (фазовому составу)

По агрегатному состоянию реагирующих веществ различают гетерогенные и гомогенные реакции.

Гетерогенные реакции — реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в разных агрегатных состояниях (в разных фазах):



Гомогенные реакции — реакции, в которых реагирующие вещества и продукты реакции находятся в одном агрегатном состоянии (в одной фазе):



уксусная
кислота

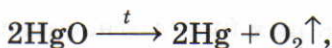
гидроксид
натрия

ацетат
натрия

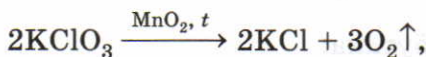
По участию катализатора

По участию катализатора различают каталитические и некаталитические реакции.

Некаталитические реакции идут без участия катализатора:



Каталитические реакции идут с участием катализатора:



этанол

этен

Так как все биохимические реакции, протекающие в клетках живых организмов, идут с участием особых био-

логических катализаторов белковой природы — ферментов, все они относятся к каталитическим или, точнее, ферментативным.

Следует отметить, что более 70% химических производств используют катализаторы.

По направлению

По направлению различают обратимые и необратимые реакции.

Необратимые реакции протекают в данных условиях только в одном направлении.

К ним можно отнести все реакции обмена, сопровождающиеся образованием осадка, газа или малодиссоциирующего вещества (воды), и все реакции горения.

Обратимые реакции в данных условиях протекают одновременно в двух противоположных направлениях.

Таких реакций подавляющее большинство.

В органической химии признак обратимости отражают названия — антонимы процессов:

- гидрирование — дегидрирование,
- гидратация — дегидратация,
- полимеризация — деполимеризация.

Обратимы все реакции этерификации (противоположный процесс, как вы знаете, носит название гидролиза) и гидролиза белков, сложных эфиров, углеводов, полинуклеотидов. Обратимость этих процессов лежит в основе важнейшего свойства живого организма — обмена веществ.

По механизму протекания

Радикальные реакции идут с участием образующихся в ходе реакции радикалов.

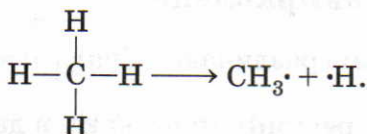
Как вы уже знаете, при всех реакциях происходит разрыв старых и образование новых химических связей. Способ разрыва связи в молекулах исходного вещества определяет механизм (путь) реакции.

Если вещество образовано за счет ковалентной связи, то могут быть два способа ее разрыва: гомолитический и гетеролитический. Например, для молекул Cl_2 , CH_4

и т. д. реализуется гомолитический разрыв связей, он приведет к образованию частиц с неспаренными электронами, т. е. свободных *радикалов*:



аналогично



Радикалы чаще всего образуются при разрыве неполярных ковалентных связей, однако многие полярные связи также могут разрываться подобным образом, в частности тогда, когда реакция проходит в газовой фазе и под действием света, как, например, в случае рассмотренных выше процессов — взаимодействия Cl_2 и CH_4 . Радикалы очень реакционноспособны, так как стремятся завершить свой электронный слой, забрав электрон у другого атома или молекулы. Например, когда радикал $\text{Cl}\cdot$ сталкивается с молекулой H_2 , то он вызывает разрыв общей электронной пары, связывающей атомы водорода, и образует ковалентную связь с одним из атомов водорода.



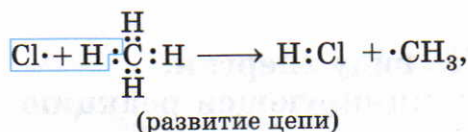
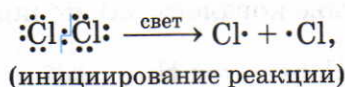
Второй атом водорода, став радикалом, образует общую электронную пару с неспаренным электроном атома хлора из разрушающейся молекулы Cl_2 , в результате чего возникает радикал хлора.



который атакует новую молекулу водорода и т. д.

Реакции, представляющие собой цепь последовательных превращений, называют **цепными реакциями**. За разработку теории цепных реакций два выдающихся химика — наш соотечественник Н. Н. Семенов и англичанин С. А. Хиншелвуд — были удостоены Нобелевской премии.

Аналогично протекает и реакция замещения между хлором и метаном:



и т. д.

По радикальному механизму протекает большинство реакций горения органических и неорганических веществ, синтез воды, аммиака, полимеризация этилена, винилхлорида и др.

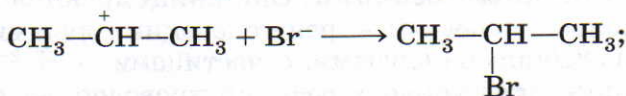
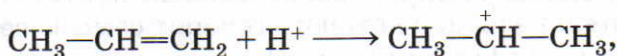
Ионные реакции идут между уже имеющимися или образующимися в ходе реакции ионами.

Типичные ионные реакции — это взаимодействие между электролитами в растворе. Ионы образуются не только при диссоциации электролитов в растворах, но и под действием электрических разрядов, нагревания или излучений. γ -Лучи, например, превращают молекулы воды и метана в молекулярные ионы:

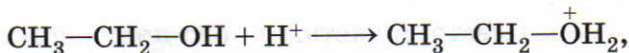


По другому ионному механизму происходят химические реакции:

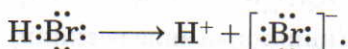
- присоединения к алкенам галогеноводородов:



- замещения спиртового гидроксила на галоген:

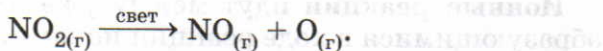


• реакции, характеризующие свойства альдегидов и кислот. Ионы в этих случаях образуются при гетеролитическом разрыве ковалентных полярных связей:

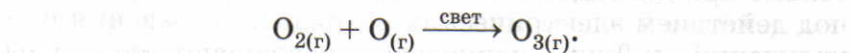


По виду энергии, инициирующей реакцию

Фотохимические реакции. Их инициирует световая энергия. Кроме рассмотренных выше фотохимических процессов синтеза HCl или реакции CH_4 с Cl_2 , к ним относят получение озона в тропосфере как вторичного загрязнителя атмосферы. В роли первичного в этом случае выступает оксид азота (IV), который под действием света образует радикалы кислорода:



Эти радикалы взаимодействуют с молекулами кислорода, в результате чего получается озон:



Образование озона идет все время, пока достаточно света, так как NO может взаимодействовать с молекулами кислорода с образованием того же NO_2 . Накопление озона и других вторичных загрязнителей атмосферы может привести к появлению фотохимического смога.

К этому виду реакций принадлежит и важнейший процесс, протекающий в растительных клетках, — **фотосинтез**, название которого говорит само за себя.

Радиационные реакции. Они инициируются излучениями большой энергии — рентгеновскими лучами, ядерными излучениями (γ -лучами, α -частицами — He^{2+} и др.). С помощью радиационных реакций проводят очень быструю радиополимеризацию, радиолиз (радиационное разложение) и т. д.

Например, вместо двухстадийного получения фенола из бензола его можно получать взаимодействием бензола с водой под действием радиационных излучений. При

этом из молекул воды образуются радикалы $[\cdot\text{OH}]$ и $[\cdot\text{H}]$, с которыми и реагирует бензол с образованием фенола:

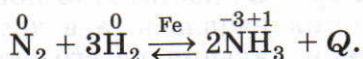


Вулканизация каучука может быть проведена без серы с использованием радиовулканизации, и полученная резина будет ничуть не хуже традиционной.

Электрохимические реакции. Их инициирует электрический ток. Помимо хорошо известных вам реакций электролиза, укажем также реакции электросинтеза, например реакции промышленного получения неорганических окислителей (HClO_4 , KClO_3 , KClO , KMnO_4 и т. д.).

Термохимические реакции. Их инициирует тепловая энергия. К ним относятся все эндотермические реакции и множество экзотермических реакций, для начала которых необходима первоначальная подача теплоты, т. е. инициирование процесса.

Классификация химических реакций, как и все другие классификации, условна. Ученые договорились разделить реакции на определенные типы по выделенным ими признакам. Но большинство химических превращений можно отнести к разным типам. Например, составим характеристику процесса синтеза аммиака:



Это реакция соединения, окислительно-восстановительная, экзотермическая, обратимая, каталитическая, гетерогенная (точнее, гетерогенно-каталитическая), протекающая с уменьшением давления в системе. Для успешного управления процессом необходимо учитывать все приведенные сведения. Любая химическая реакция всегда многокачественна, ее характеризуют разные признаки.

?

- 1 Дайте характеристику реакции синтеза оксида серы (IV) по всем возможным признакам классификации химических реакций.
- 2 В чем проявляются особенности реакций замещения у органических веществ?

- 3 Приведите по три примера, иллюстрирующих правило Бертолле (образование газа, осадка или воды H_2O при необратимых реакциях обмена) для одного и того же вещества: а) неорганического; б) органического.
- 4 Проиллюстрируйте положение о единстве и борьбе противоположностей, используя сведения о тепловых эффектах реакций соединения и разложения.
- 5 Рассмотрите положение о единстве и борьбе противоположностей на примерах реакций-антонимов из органической химии.
- 6 Дайте характеристику реакции метана с хлором по всем рассмотренным в тексте параграфа признакам классификации.
- 7 Приведите известные вам из курса биологии ферментативные реакции с указанием названий ферментов.

§ 12 Почему протекают химические реакции

Предсказание возможности осуществления той или иной реакции — одна из основных задач, стоящих перед химиками. На бумаге можно написать уравнение любой химической реакции («бумага все стерпит»). А можно ли практически осуществить такую реакцию?

В одних случаях (например, при обжиге известняка: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q$) достаточно повысить температуру, чтобы реакция началась, а в других (например, при восстановлении кальция из его оксида водородом: $\text{CaO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$) — реакцию невозможно осуществить ни при каких условиях!

Экспериментальная проверка возможности протекания той или иной реакции в разных условиях — дело трудоемкое и неэффективное. Но можно теоретически ответить на такой вопрос, основываясь на законах химической *термодинамики* — науки о направлениях химических процессов.

Один из наиболее важных законов природы (первый закон термодинамики) — это закон сохранения энергии:



энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, а только переходит из одной формы в другую.

В общем случае энергия объекта складывается из трех ее основных видов: кинетической, потенциальной, внутренней. Какой из этих видов наиболее важен при рассмотрении химических реакций? Конечно же внутренняя энергия (E)! Ведь она складывается из кинетической энергии движения атомов, молекул, ионов; из энергии их взаимного притяжения и отталкивания; из энергии, связанной с движением электронов в атоме, их притяжением к ядру, взаимным отталкиванием электронов и ядер, а также внутриядерной энергии.

Вам известно, что при химических реакциях одни химические связи разрушаются, а другие образуются; при этом изменяется электронное состояние атомов, их взаимоположение, а потому и внутренняя энергия продуктов реакции отличается от внутренней энергии реагентов.

Рассмотрим два возможных случая.

1. $E \text{ реагентов} > E \text{ продуктов}$. Исходя из закона сохранения энергии, в результате такой реакции энергия должна выделяться в окружающую среду: нагревается воздух, пробирка, автомобильный двигатель, продукты реакции.

Реакции, при которых выделяется энергия и нагревается окружающая среда, называют, как вы знаете, *экзотермическими* (рис. 23).

2. $E \text{ реагентов} < E \text{ продуктов}$. Исходя из закона сохранения энергии, следует предположить, что исходные

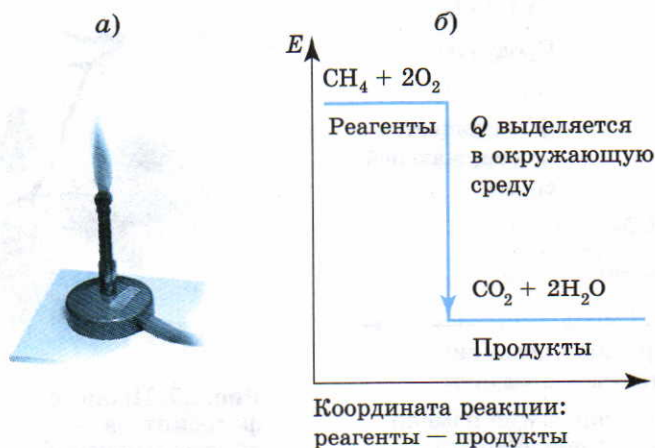


Рис. 23. Горение метана (а) и диаграмма изменения внутренней энергии веществ в этом процессе (б)

вещества при таких процессах должны поглощать энергию из окружающей среды, температура реагирующей системы должна понижаться (рис. 24).

Реакции, при протекании которых энергия поглощается из окружающей среды, называют *эндотермическими* (рис. 25).

Энергия, которая выделяется или поглощается в химической реакции, называется, как вы знаете, *тепловым эффектом* этой реакции. Этот термин используют повсеместно, хотя точнее было бы говорить об энергетическом эффекте реакции.

Тепловой эффект реакции выражается в единицах энергии. Энергия отдельных атомов и молекул — величина незначительная. Поэтому тепловые эффекты реакций относят обычно к тем количествам веществ, которые определены уравнением, и выражают в Дж или кДж.

Уравнение химической реакции, в котором указан тепловой эффект, называют *термохимическим уравнением*.

Например, термохимическое уравнение:



Знание тепловых эффектов химических реакций имеет большое практическое значение. Например, при про-

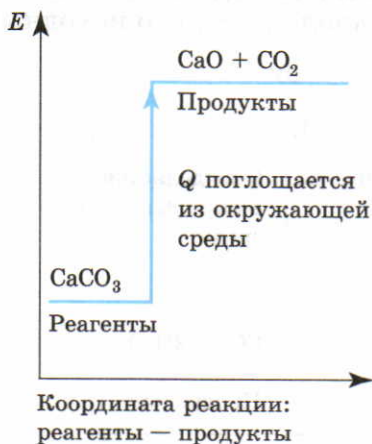


Рис. 24. Диаграмма изменения внутренней энергии веществ при разложении карбоната кальция

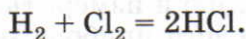


Рис. 25. Процесс фотосинтеза — пример эндотермической реакции, происходящей в природе

ектировании химического реактора важно предусмотреть или приток энергии для поддержания реакции путем подогрева реактора, или, наоборот, отвод избытка теплоты, чтобы не было перегрева реактора со всеми вытекающими отсюда последствиями, вплоть до взрыва.

Если реакция проходит между несложными молекулами, то подсчитать тепловой эффект реакции достаточно просто.

Например:



Энергия затрачивается на разрыв двух химических связей $\text{H}-\text{H}$ и $\text{Cl}-\text{Cl}$, энергия выделяется при образовании двух химических связей $\text{H}-\text{Cl}$. Именно в химических связях сосредоточена важнейшая составляющая внутренней энергии соединения. Зная энергии этих связей, можно по разности узнать тепловой эффект реакции (Q_p).

$$E_{\text{H}-\text{H}} = 436 \text{ кДж/моль}, \quad E_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 240 \text{ кДж/моль},$$

$$E_{\text{H}-\text{Cl}} = 430 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_p = 2 \cdot 430 - 1 \cdot 436 - 1 \cdot 240 = 184 \text{ кДж}.$$

Следовательно, данная химическая реакция — экзотермическая.

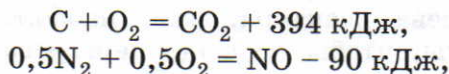
А как, например, рассчитать тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция? Ведь это соединение немолекулярного строения. Как точно определить, какие именно связи и сколько их разрушается, какова их энергия, какие связи и сколько их образуется в оксиде кальция?

Для расчета тепловых эффектов реакций используют значения *величин теплот образования* всех участвующих в реакции химических соединений (исходных веществ и продуктов реакции).



Теплота образования соединения ($Q_{\text{обр}}$) — это тепловой эффект реакции образования одного моля соединения из простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (25°C , 1 атм).

При этих условиях теплота образования простых веществ равна нулю по определению.



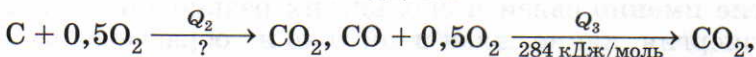
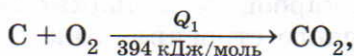
где 394 кДж и -90 кДж — теплоты образования CO_2 и NO соответственно.

Если данное химическое соединение можно непосредственно получить из простых веществ, причем реакция идет количественно (100% -й выход продуктов), достаточно провести реакцию и измерить ее тепловой эффект с помощью специального прибора — калориметра. Так определяют теплоты образования многих оксидов, хлоридов, сульфидов и т. п. Однако подавляющее большинство химических соединений трудно или невозможно непосредственно получить из простых веществ.

Например, сжигая уголь в кислороде, нельзя определить $Q_{\text{обр}}$ угарного газа CO, так как всегда идет и процесс полного окисления с образованием углекислого газа CO_2 . В этом случае на помощь приходит закон, сформулированный в 1840 г. российским академиком Г. И. Гессом.



Тепловой эффект химической реакции не зависит от промежуточных стадий (при условии, что исходные вещества и продукты реакции одинаковы).



$$Q_1 = Q_2 + Q_3, \text{ отсюда } Q_2 = Q_1 - Q_3 = 394 - 284 = 110 \text{ кДж}.$$

Знание теплот образования соединений позволяет оценить их относительную устойчивость, а также рассчитать тепловые эффекты реакций, используя следствие из закона Гесса.

Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования всех продуктов реакции минус сумма теплот образования всех реагентов (с учетом коэффициентов в уравнении реакции):

$$Q_p = \sum Q_{\text{обр}} (\text{продукты}) - \sum Q_{\text{обр}} (\text{реагенты}).$$

Например, требуется вычислить тепловой эффект реакции, уравнение которой



В справочнике найдем значения:

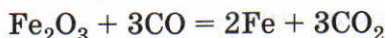
$$Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1670 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 820 \text{ кДж/моль}.$$

Теплоты образования простых веществ равны нулю. Отсюда

$$Q_p = Q_{\text{обр}}(\text{Al}_2\text{O}_3) - Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 1670 - 820 = 850 \text{ кДж}.$$

Тепловой эффект реакции



вычисляется так:

$$\begin{aligned} Q_p &= 3Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - [3Q_{\text{обр}}(\text{CO}) + Q_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3)] = \\ &= 3 \cdot 394 - [3 \cdot 110 + 820] = 32 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект реакции выражают и по-другому, используя понятие «энтальпия» (обозначают буквой H).

Энтальпия — это величина, которая характеризует запас энергии в веществе.

Энтальпию еще называют теплосодержанием. Чем больше запас энергии, тем больше энтальпия вещества.

Тепловой эффект реакции (при постоянном давлении) равен изменению энтальпии (ΔH):

$$\Delta H = \sum H_{\text{продукты}} - \sum H_{\text{реагенты}},$$

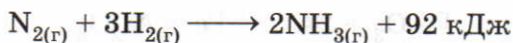
а связь между ΔH и $Q_{\text{реакции}}$ следующая:

$$\Delta H = -Q_{\text{реакции}}.$$

Для экзотермической реакции $Q > 0$, $\Delta H < 0$, поскольку относительно реагентов энергия теряется в окружающую среду. И наоборот, для эндотермической реакции $Q < 0$, $\Delta H > 0$ — энергия приобретает из окружающей среды.

По аналогии со стандартной теплотой образования $Q_{\text{обр}}$ существует и понятие стандартной энтальпии образования, которая обозначается $\Delta H_{\text{обр}}$. Ее значения приводятся в справочных таблицах.

Термохимическое уравнение одной и той же реакции можно записать по-разному:



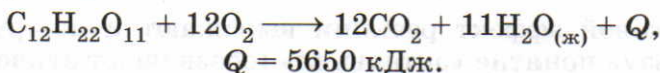
или



Организм человека — это уникальный «химический реактор», в котором идет множество разнообразных химических реакций. Их главное отличие от процессов, протекающих в пробирке, колбе, промышленной установке, состоит в том, что в организме все реакции протекают в «мягких» условиях (атмосферное давление, невысокая температура), при этом образуется мало вредных побочных продуктов.

Процесс окисления органических соединений кислородом — главный источник энергии в организме человека, а его основные конечные продукты — углекислый газ CO_2 и вода H_2O .

Например:



Эта выделившаяся энергия представляет собой большую величину, и если бы пища окислялась в организме быстро и полностью, то уже несколько съеденных кусочков сахара вызвали бы перегревание организма. Но биохимические процессы, суммарный тепловой эффект которых по закону Гесса не зависит от механизма и является постоянной величиной, идут ступенчато, как бы растянуты во времени. Поэтому организм не «сгорает», а экономно расходует эту энергию на процессы жизнедеятельности. Но всегда ли происходит так?

Каждый человек должен хотя бы приблизительно представлять, сколько энергии поступает в его организм с пищей и сколько расходуется в течение суток.

Одна из основ рационального питания такова: количество поступающей с пищей энергии не должно превышать расход энергии (или быть меньше) более чем на 5%, иначе нарушается обмен веществ, человек полнеет или худеет.

Энергетический эквивалент пищи — ее калорийность, выражаемая в килокалориях на 100 г продукта (часто

указывают на упаковке, можно также найти в специальных справочниках и книгах по кулинарии). А расход энергии в организме зависит от возраста, пола, интенсивности труда.

Наиболее полезно питание с невысокой калорийностью, но с наличием всех компонентов в пище (белков, жиров, углеводов, минеральных веществ, витаминов, микроэлементов).

Энергетическая ценность продуктов питания и теплотворная способность топлива связаны с экзотермическими реакциями их окисления. Движущей силой таких реакций является «стремление» системы к состоянию с наименьшей внутренней энергией.

Экзотермические реакции начинаются самопроизвольно, или требуется только небольшой «толчок» — первоначальная подача энергии.

А что же тогда является движущей силой эндотермических реакций, в ходе которых тепловая энергия поступает из окружающей среды и запасается в продуктах реакции, превращаясь в их внутреннюю энергию? Это связано со стремлением любой системы к наиболее вероятному состоянию, которое характеризуется максимальным беспорядком, ее называют *энтропией*. Например, молекулы, входящие в состав воздуха, не падают на Землю, хотя минимуму потенциальной энергии каждой молекулы соответствует наиболее низкое ее положение, так как стремление к наиболее вероятному состоянию заставляет молекулы беспорядочно распределяться в пространстве.

Представьте, что вы насыпали в стакан разные орехи. Практически невозможно добиться при встряхивании их расслоения, упорядоченности, так как и в этом случае система будет стремиться к наиболее вероятному состоянию, при котором беспорядок в системе возрастает, поэтому орехи всегда будут перемешаны. Причем чем больше частиц мы имеем, тем вероятность беспорядка больше.

Самый большой порядок в химических системах — в идеальном кристалле при температуре абсолютного нуля. Говорят, что энтропия в данном случае равна нулю. С повышением температуры в кристалле начинают усиливаться беспорядочные колебания атомов (молекул,

ионов). Энтропия увеличивается. Особенно резко это происходит в момент плавления при переходе от твердого тела к жидкости и еще в большей степени — в момент испарения при переходе от жидкости к газу.

Энтропия газов значительно превышает энтропию жидких и тем более твердых тел. Если вы прольете немного бензина в закрытом помещении, например в гараже, то скоро почувствуете его запах во всем объеме помещения. Происходит испарение (эндотермический процесс) и диффузия, беспорядочное распределение паров бензина по всему объему. Пары бензина имеют большую энтропию по сравнению с жидкостью.

Процесс кипения воды с энергетической точки зрения тоже эндотермический процесс, но выгоден с точки зрения увеличения энтропии при переходе жидкости в пар. При температуре 100 °С энтропийный фактор «перетягивает» энергетический — вода начинает кипеть — пары воды имеют большую энтропию по сравнению с жидкой водой.

Анализируя данные, приведенные в таблице 12, обратите внимание, насколько мало значение энтропии для алмаза, имеющего очень правильную структуру. Вещества, образованные более сложными частицами, обладают большими значениями энтропии. Например, энтропия этана больше энтропии метана.

НЕКОТОРЫЕ ЗНАЧЕНИЯ
СТАНДАРТНОЙ МОЛЯРНОЙ ЭНТРОПИИ*

Таблица 12

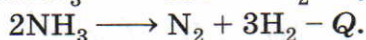
Вещество	Формула	Энтропия (S), Дж/(моль · К)
Алмаз (т)	C	2,4
Водород (г)	H ₂	130,6
Железо (т)	Fe	27,2
Хлорид натрия (т)	NaCl	72,4

* Стандартная молярная энтропия — это значение энтропии для 1 моль вещества при температуре 298 К и давлении 10⁵ Па.

Вещество	Формула	Энтропия (S), Дж/(моль · К)
Вода (т)	H_2O	48,0
Вода (ж)	H_2O	70,0
Вода (пар)	H_2O	188,7
Метан (г)	CH_4	186,2
Этан (г)	C_2H_6	229,5
Пропан (г)	C_3H_8	269,9

Самопроизвольные эндотермические реакции — это как раз те реакции, в которых наблюдается достаточно сильный рост энтропии, например за счет образования газообразных продуктов из жидких или твердых веществ или же за счет увеличения числа частиц.

Например:



Сформулируем выводы.

1. Направление химической реакции определяется двумя факторами: стремлением к уменьшению внутренней энергии с выделением энергии и стремлением к максимальному беспорядку, т. е. к увеличению энтропии.

2. Эндотермическую реакцию можно заставить идти, если она сопровождается увеличением энтропии.

3. Энтропия увеличивается при повышении температуры и особенно сильно при фазовых переходах: твердое — жидкое, твердое — газообразное.

4. Чем выше температура, при которой проводят реакцию, тем большее значение будет иметь энтропийный фактор по сравнению с энергетическим.

Существуют экспериментальные и теоретические методы определения энтропий различных химических соединений. Используя эти методы, можно количественно рассчитать изменения энтропии при протекании конкретной реакции аналогично тому, как это делается для

№ п/п	Изменение		Результат (возможность протекания реакции)
	энергии	энтропии	
1	Уменьшение	Увеличение	Идет
2	Увеличение	Уменьшение	Не должна идти самопроизвольно
3	Увеличение	Увеличение	Зависит от абсолютных значений и температуры реакций («кто перетянет»)
4	Уменьшение	Уменьшение	

теплового эффекта реакции. В результате появляется возможность предсказать направление химической реакции (табл. 13). Чтобы ответить на вопрос о возможности осуществления реакции, ввели специальную величину — **энергию Гиббса (G)**, которая позволяет учесть как изменение энтальпии, так и изменение энтропии:

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

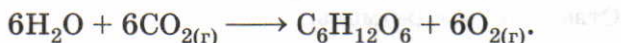
где T — абсолютная температура.

Самопроизвольно протекают только те процессы, в которых энергия Гиббса уменьшается, т. е. величина $\Delta G < 0$. Процессы, при которых $\Delta G > 0$, в принципе невозможны. Если $\Delta G = 0$, т. е. $\Delta H = T\Delta S$, то в системе установилось химическое равновесие (см. § 14).

Вернемся к случаю № 2 (см. табл. 13).

Все живое на нашей планете — от вирусов и бактерий до человека — состоит из высокоорганизованной материи, которая более упорядочена по сравнению с окружающим миром. Например, белок. Вспомните его структуры: первичная, вторичная, третичная. Вы уже хорошо знакомы и с «веществом наследственности» (ДНК), молекулы которого состоят из расположенных в строго определенной последовательности структурных единиц. Значит, *синтез белка или ДНК сопровождается огромным уменьшением энтропии.*

Кроме того, исходный строительный материал для роста растений и животных образуется в самих растениях из воды H_2O и углекислого газа CO_2 в процессе фотосинтеза:

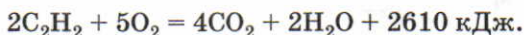


В этой реакции энтропия уменьшается, идет реакция с поглощением световой энергии. Значит, процесс эндотермический! Таким образом, реакции, которым мы обязаны жизнью, оказываются термодинамически запрещенными. Но они идут! А используется при этом энергия световых квантов в видимой области спектра, которая намного больше тепловой энергии (инфракрасных квантов). В природе эндотермические реакции с уменьшением энтропии, как вы видите, протекают в определенных условиях. Химики пока не могут создать такие условия искусственно.

?

- 1 При сгорании 7 г этилена выделяется 350 кДж теплоты. Определите тепловой эффект реакции.
Ответ: 1400 кДж.

- 2 Термохимическое уравнение реакции полного сгорания ацетилена:



Сколько теплоты выделяется при сгорании 1,12 л ацетилена?

Ответ: 65,25 кДж.

- 3 При соединении 18 г алюминия с кислородом выделяется 547 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение этой реакции.

- 4 На основании того, что при сжигании 6,5 г цинка выделяется теплота, равная 34,8 кДж, определите теплоту образования оксида цинка.

Ответ: 348 кДж.

- 5 Определите тепловой эффект реакции, уравнение которой:
 $2\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 7\text{O}_{2(\text{г})} \longrightarrow 4\text{CO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если

$$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{г})} = 241,8 \text{ кДж/моль};$$

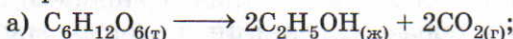
$$Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2)_{(\text{г})} = 393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_6)_{(\text{г})} = 89,7 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 2845 кДж.

- 6 Определите теплоту образования этилена, если
- $$\text{C}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 393,5 \text{ кДж},$$
- $$\text{H}_{2(г)} + 0,5\text{O}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 241,8 \text{ кДж},$$
- $$\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 1323 \text{ кДж}.$$
- Ответ: $-52,4 \text{ кДж/моль}$.

- 7 Вычислите тепловые эффекты реакций, протекающих в организме:



если

$$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = 285,8 \text{ кДж/моль};$$

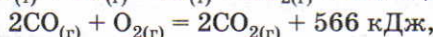
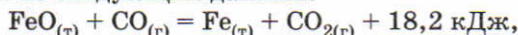
$$Q_{\text{обр}}(\text{CO}_{2(г)}) \text{ (см. задачи 5 и 6)};$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}) = 277,6 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(г)}) = 1273 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: а) $69,2 \text{ кДж}$; б) $2015,8 \text{ кДж}$.

- 8 Исходя из следующих данных:



$$Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 241,8 \text{ кДж/моль},$$

вычислите тепловой эффект реакции, уравнение которой:



Ответ: -23 кДж .

§ 13 Скорость химических реакций

Химические реакции протекают с разными скоростями (рис. 26). Очень быстро, практически мгновенно проходят реакции в водных растворах. Смешаем растворы хлорида бария и сульфата натрия — сульфат бария в виде осадка образуется немедленно. Быстро, но не мгновенно горит сера, магний растворяется в соляной кислоте, этилен обесцвечивает бромную воду. Медленно образуется ржавчина на железных предметах, налет на медных и бронзовых изделиях, гниет листва.

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение ее зависимости от условий проведения процесса — задача *химической кинетики* — науки о за-

кономерностях протекания химических реакций во времени.

Если химические реакции происходят в однородной среде, например в растворе или в газовой фазе, то взаимодействие реагирующих веществ происходит во всем объеме. Такие реакции, как вы знаете, называют *гомогенными*.



а)



б)



в)

Рис. 26. Реакции происходят: с малой скоростью при образовании сталактитов и сталагмитов (а); со средней скоростью при варке пищи (б); мгновенно при взрыве (в)

Скорость гомогенной реакции ($v_{\text{гомог}}$) определяется как изменение количества вещества в единицу времени в единице объема:

$$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot V},$$

где Δn — изменение числа молей одного из веществ (чаще всего исходного, но может быть и продукта реакции); Δt — интервал времени (с, мин); V — объем газа или раствора (л).

Поскольку отношение количества вещества к объему представляет собой молярную концентрацию C , то

$$\frac{\Delta n}{V} = \Delta C.$$



Таким образом, **скорость гомогенной реакции** определяется как изменение концентрации одного из веществ в единицу времени:

$$v_{\text{гомог}} = \frac{\Delta C}{\Delta t} \left[\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}} \right],$$

если объем системы не меняется.

Если реакция идет между веществами, находящимися в разных агрегатных состояниях (например, между твердым веществом и газом или жидкостью), или между веществами, неспособными образовывать гомогенную среду (например, между несмешивающимися жидкостями), то она проходит только на поверхности соприкосновения веществ. Такие реакции, как вы также знаете, называют *гетерогенными*.



Скорость гетерогенной реакции определяется как изменение количества вещества в единицу времени на единице поверхности:

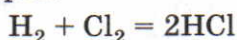
$$v_{\text{гетерог}} = \frac{\Delta n}{\Delta t \cdot S} \left[\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{м}^2} \right],$$

где S — площадь поверхности соприкосновения веществ (м^2 , см^2).

Если при какой-либо протекающей реакции экспериментально измерять концентрацию исходного вещества в разные моменты времени, то графически можно отобразить ее изменение с помощью кинетической кривой для этого реагента (рис. 27).

Скорость реакции не является постоянной величиной. Мы указываем лишь некоторую среднюю скорость данной реакции в определенном интервале времени.

Представьте себе, что мы определяем скорость реакции, уравнение которой



по изменению концентрации: а) водорода H_2 ; б) хлороводорода HCl .

Одинаковые ли мы получим значения? Ведь из 1 моль водорода H_2 образуется 2 моль хлороводорода HCl , поэтому и скорость в случае б) окажется больше в 2 раза. Следовательно, значение скорости реакции зависит и от того, по какому веществу ее определяют.

Изменение количества вещества, по которому определяют скорость реакции, — это внешний фактор, наблюдаемый исследователем. По сути, все процессы осуществляются на микроуровне. Очевидно, для того чтобы какие-то частицы прореагировали, они прежде всего должны столкнуться. Причем столкнуться эффективно: не разлететься, как мячики, в разные стороны, а так, чтобы в частицах разрушились или ослабли «старые связи» и смогли образоваться «новые», а для этого частицы должны обладать достаточной энергией.

Расчетные данные показывают, что, например, в газах частота столкновений молекул при атмосферном давлении исчисляется миллиардами за 1 с, т. е. все реакции должны были бы идти мгновенно. Но ведь это не так! Оказывается, лишь очень небольшая доля молекул обладает необходимой энергией, приводящей к эффективно-му соударению.

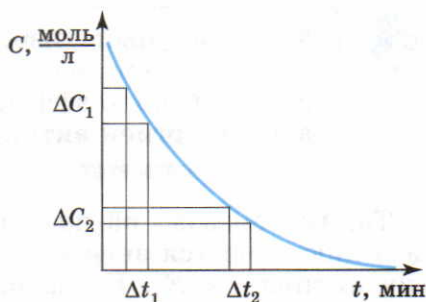


Рис. 27. Изменение концентрации исходного вещества по мере протекания реакции



Минимальный избыток энергии, который должна иметь частица (или пара частиц), чтобы произошло эффективное соударение, называют **энергией активации E_a** .

Таким образом, на пути всех частиц, вступающих в реакцию, имеется энергетический барьер, равный энергии активации E_a . Когда он маленький, то находится много частиц, которые могут его преодолеть, и скорость реакции велика. В противном случае требуется «толчок». Когда вы подносите спичку, чтобы зажечь спиртовку, вы сообщаете дополнительную энергию E_a , необходимую для эффективного соударения молекул спирта с молекулами кислорода (преодоления барьера).

Энергию активации реакций определяют экспериментально. Изменяться энергия активации может в довольно широких пределах. Это видно из приведенных ниже примеров.

Уравнение реакции	Энергия активации, кДж/моль
$2\text{NH}_3 = 3\text{H}_2 + \text{N}_2$	326
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	250
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$	186
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$	167
$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	113
$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	70
$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	50
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	20
$\text{Br}_{2(\text{r})} + \text{K}_{(\text{r})} = \text{KBr}_{(\text{r})} + \text{Br}_{(\text{r})}$	0

Таким образом, оказывается, что энергия активации многих реакций значительно превышает среднюю кинетическую энергию молекул, которая при комнатной температуре приблизительно равна 4 кДж/моль.

Рассмотрим взаимодействие двух газообразных веществ — водорода (H_2) и иода (I_2):



$$E_a = 167,4 \text{ кДж/моль}.$$

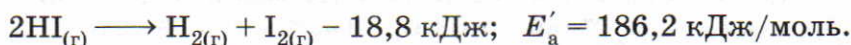
Это экзотермическая реакция.

Обратимся к диаграмме (рис. 28, а).

Для перехода из *исходного состояния* $H_{2(g)}$ и $I_{2(g)}$ в *конечное состояние* $HI_{(g)}$ молекулы должны столкнуться *эффективно*. Реагируют только частицы, обладающие достаточной энергией, т. е. *активные частицы* (H_2^* и I_2^*). Для перехода в активное состояние (преодоления определенного энергетического барьера) затрачивается E_a .

Как видно из рисунка 28, а, энергия, затраченная на активацию молекул, выделяется при образовании продуктов реакции.

Процесс образования иодоводорода обратим:



Это эндотермическая реакция.

Обратите внимание на то, что E'_a для эндотермической реакции больше E_a для экзотермической реакции на величину теплового эффекта (рис. 28, б), если рассматривают обратимый процесс (как в нашем примере):

$$186,2 - 167,4 = 18,8 \text{ (кДж/моль)}.$$

Таким образом, для эндотермических реакций E_a не может быть равна нулю, минимальное ее значение равно тепловому эффекту реакции.

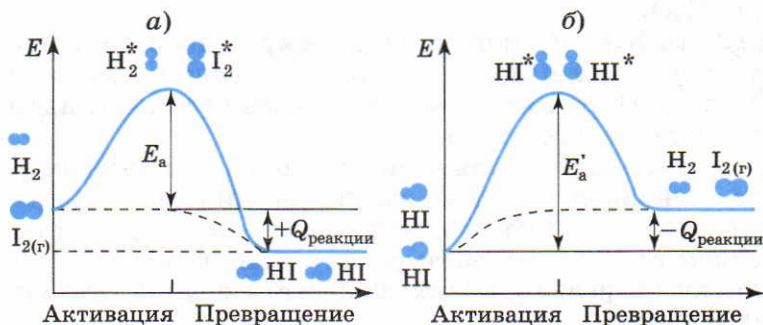


Рис. 28. Диаграммы изменения внутренней энергии веществ для реакций: $H_2 + I_{2(g)} \longrightarrow 2HI + Q$ (а); $2HI \longrightarrow H_2 + I_{2(g)} - Q$ (б)



Рис. 29. Диаграмма изменения энергии активации реакции, протекающей в две стадии

Для экзотермической реакции E_a может быть равна нулю (пример такой реакции: $2\text{NO}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$).

Если химическая реакция протекает в две стадии, диаграмма изменения энергии активации будет иной, так как каждая стадия реакции имеет свою энергию активации (рис. 29).

В заключение сделаем вывод: многие возможные реакции практически не идут при данной температуре, так как высока энергия активации.

Это имеет огромное значение для нашей жизни. Представьте, что случилось бы, если бы все термодинамически разрешенные реакции могли идти, не имея никакого энергетического барьера (энергии активации). Кислород воздуха прореагировал бы со всем, что может гореть или просто окисляться. «Пострадали» бы все органические вещества, они превратились бы в углекислый газ CO_2 и воду H_2O .

Таким образом, окружающий мир и мы сами существуем только благодаря наличию энергии активации, значения которой не позволяют многим реакциям идти со значительной скоростью.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов. Основными из них являются природа и концентрация реагирующих веществ, давление (в реакциях с участием газов), температура, действие катализаторов и поверхность реагирующих веществ в случае гетерогенных реакций.

Рассмотрим влияние каждого из этих факторов на скорость химической реакции.

Природа реагирующих веществ (их состав, строение)

Значение энергии активации является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции.

Если энергия активации мала (< 40 кДж/моль), то это означает, что значительная часть столкновений между частицами реагирующих веществ приводит к их взаимодействию и скорость такой реакции очень большая. Все реакции ионного обмена протекают практически мгновенно, ибо в этих реакциях участвуют разноименно заряженные ионы, и энергия активации в этих случаях ничтожно мала.

Если энергия активации велика (> 120 кДж/моль), то это означает, что лишь ничтожная часть столкновений между взаимодействующими частицами приводит к реакции. Скорость такой реакции поэтому очень мала. Например, протекание реакции синтеза аммиака при обычной температуре заметить практически невозможно.

Если энергии активации химических реакций имеют промежуточные значения ($40 \div 120$ кДж/моль), то скорости таких реакций будут средними. К таким реакциям можно отнести взаимодействие натрия с водой или этиловым спиртом, обесцвечивание бромной воды этиленом, взаимодействие цинка с соляной кислотой и др.

Температура

Вам известно, что при повышении температуры в большинстве случаев скорость химической реакции значительно увеличивается.

В XIX в. голландский химик Я. Х. Вант-Гофф сформулировал правило:



повышение температуры на каждые 10°C приводит к увеличению скорости реакции в 2—4 раза (эту величину называют **температурным коэффициентом реакции**).

При повышении температуры средняя скорость молекул, их энергия, число столкновений увеличиваются не-

значительно, зато резко повышается доля «активных» молекул, участвующих в эффективных соударениях, преодолевающих энергетический барьер реакции.

Математически эта зависимость выражается соотношением

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

где v_{t_2} , v_{t_1} — скорости реакций соответственно при конечной t_2 и начальной t_1 температурах, а γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры на каждые 10°C .

Однако для увеличения скорости реакции повышение температуры не всегда применимо, так как исходные вещества могут начать разлагаться, испаряться растворители или сами вещества и т. д.

Концентрации реагирующих веществ

Изменение давления при участии в реакции газообразных веществ также приводит к изменению концентрации этих веществ.

Чтобы осуществилось химическое взаимодействие между какими-то частицами, они должны эффективно столкнуться. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше столкновений и соответственно скорость реакции. Например, в чистом кислороде ацетилен сгорает очень быстро. При этом развивается температура, достаточная для плавления металла (рис. 30). На основе большого экспериментального материала в 1867 г. норвежцами К. Гульдбергом и П. Вааге и независимо от них в 1865 г. русским ученым Н. И. Бекетовым был сформулирован **основной закон химической кинетики**, устанавливающий зависимость скорости реакций, протекающих в одну стадию, от концентраций реагирующих веществ:



скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Этот закон называют также *законом действующих масс*.

Для реакции $A + B = D$ этот закон выразится так:

$$v_1 = k_1 \cdot C_A \cdot C_B.$$

Для реакции $2A + B = D$ этот закон выразится так:

$$v_2 = k_2 \cdot C_A^2 \cdot C_B.$$

Здесь C_A, C_B — концентрации веществ А и В (моль/л), k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности, называемые константами скорости реакции.

Физический смысл константы скорости реакции нетрудно установить — она численно равна скорости реакции, в которой концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л или их произведение равно единице. В таком случае ясно, что константа скорости реакции зависит только от температуры и не зависит от концентрации веществ.

Закон действующих масс не учитывает концентрации реагирующих веществ, находящихся в твердом состоянии, так как они реагируют на поверхности и их кон-

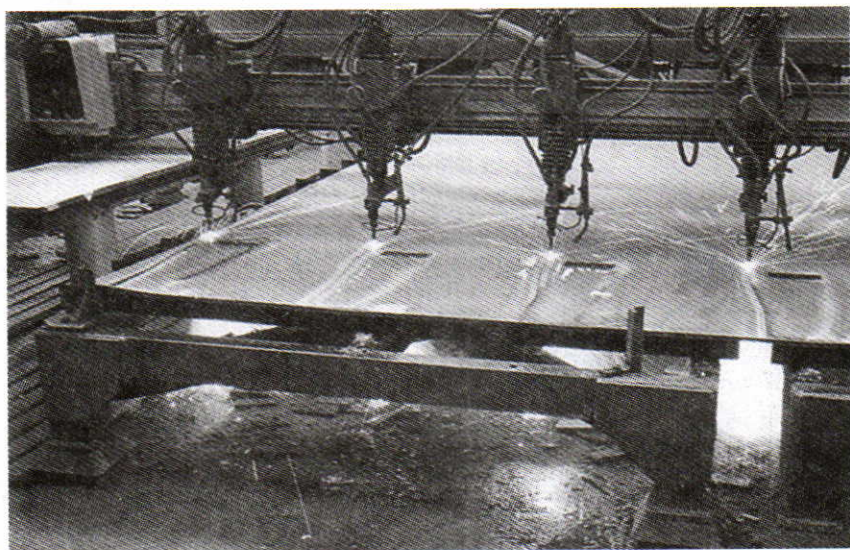
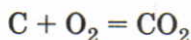


Рис. 30. Процесс разрезания большого листа металла кислородацетиленовым пламенем

центрации обычно являются постоянными. Например, для реакции горения угля



выражение скорости реакции должно быть записано так:

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2},$$

т. е. скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Если же уравнение реакции описывает лишь суммарную химическую реакцию, проходящую в несколько стадий, то скорость такой реакции может сложным образом зависеть от концентрации исходных веществ. Эта зависимость определяется экспериментально или теоретически на основании предполагаемого механизма реакции.

Действие катализаторов

Можно увеличить скорость реакции, используя специальные вещества, которые изменяют механизм реакции и направляют ее по энергетически более выгодному пути с меньшей энергией активации (рис. 31, а). Их называют **катализаторами** (от лат. *katalysis* — разрушение).

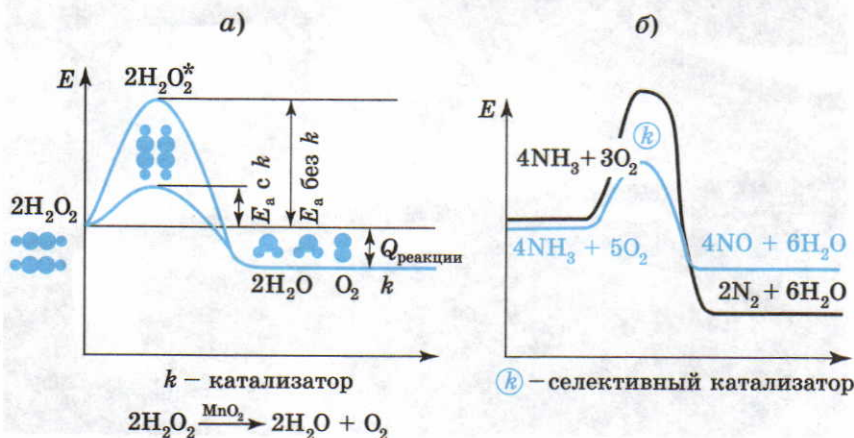


Рис. 31. Энергетические диаграммы каталитических реакций с использованием обычного (а) и селективного (б) катализаторов

Катализатор действует как опытный проводник, направляющий группу туристов не через высокий перевал в горах (его преодоление требует много сил и времени и не всем доступно), а по известным ему обходным тропам, по которым можно преодолеть гору значительно легче и быстрее. Правда, по обходному пути можно попасть не совсем туда, куда ведет главный перевал. Но иногда именно это и требуется! Именно так действуют катализаторы, которые называют *селективными* (рис. 31, б). Ясно, что нет необходимости получать из аммиака азот, зато оксид азота (II) используют в производстве азотной кислоты HNO_3 .



Катализаторы — это вещества, участвующие в химической реакции и изменяющие ее скорость или направление, но по окончании реакции остающиеся неизменными качественно и количественно.

Изменение скорости химической реакции или ее направления с помощью катализатора называют *катализом*. Катализаторы широко используют в различных отраслях промышленности и на транспорте (рис. 32).

Различают два вида катализа.

Гомогенный катализ: катализатор и реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии (фазе). Механизм действия такого катализатора состоит в образовании промежуточного вещества. При этом понижается энергия активации. Например, при старом способе производства серной кислоты нитрозным способом окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI) проводили с помощью катализатора NO — оксида азота (II). При этом катализатор вначале взаимодействовал с кислородом, образуя промежуточное

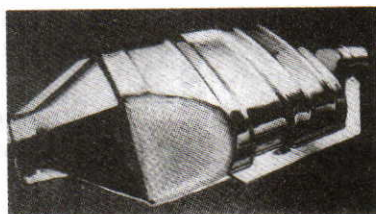
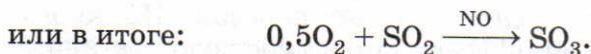
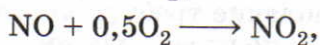
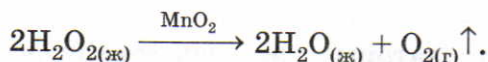


Рис. 32. Каталитический преобразователь, превращающий оксиды азота выхлопных газов автомобиля в безвредный азот

более активное вещество — оксид азота (IV), который далее взаимодействовал с SO_2 , окисляя его в SO_3 :



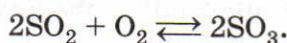
Гетерогенный катализ: катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Например, разложение пероксида водорода в присутствии твердого катализатора оксида марганца (IV):



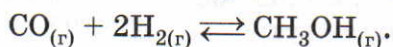
Как и в случае гомогенного катализа, при гетерогенном катализе реакция протекает через активные промежуточные соединения — активированные комплексы (см. диаграмму на рис. 31, а), которые представляют поверхностные соединения катализатора с реагирующими веществами. Сначала происходит адсорбция, т. е. поглощение молекул реагирующих веществ пористой поверхностью катализатора, с образованием активных частиц, участвующих в реакции. Молекулы продуктов не образуют прочных связей с катализатором и десорбируются.

Сам катализатор не расходуется в результате реакции, но если на его поверхности адсорбируются другие вещества (их называют *каталитическими ядами*), то поверхность становится неработоспособной, требуется регенерация катализатора. Поэтому перед проведением каталитической реакции тщательно очищают исходные вещества.

Например, при производстве серной кислоты контактным способом используют твердый катализатор — оксид ванадия (V) V_2O_5 :



При производстве метанола используют твердый «цинк-хромовый» катализатор ($8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$):



Очень эффективно работают биологические катализаторы — *ферменты* (рис. 33). Как вы помните, по химической природе это белки. Благодаря им в живых организмах при невысокой температуре с большой скоростью протекает множество сложных химических реакций. Ферменты отличаются особой специфичностью, каждый из них ускоряет только «свою» реакцию, идущую в нужное время и в нужном месте с выходом, близким к 100%. Создание аналогичных ферментам искусственных катализаторов — мечта химиков!

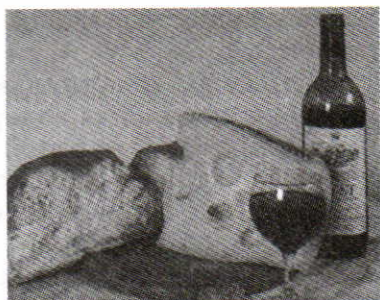


Рис. 33. Ферменты играют важную роль в производстве сыра, вина, хлеба

Сравните эффективность фермента каталазы с другими катализаторами в процессе разложения H_2O_2 в водном растворе по данным таблицы 14.

Вы, конечно, слышали и о других интересных веществах — *ингибиторах* (от лат. *inhibere* — задерживать). Они с высокой скоростью реагируют с активными частицами с образованием малоактивных соединений. В результате скорость реакции резко замедляется, и она прерывается. Ингибиторы часто специально добавляют в

ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СКОРОСТИ
РАЗЛОЖЕНИЯ H_2O_2 С УЧАСТИЕМ
РАЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Таблица 14

Катализатор	E_a , кДж/моль	Относительная скорость реакции при 300 К
Без катализатора	70	1
Pt (гетерогенный катализ)	45	2104
Ионы Fe^{2+} (гомогенный катализ)	42	8104
Фермент каталаза	7	$9 \cdot 10^{10}$

разные вещества, чтобы предотвратить нежелательные процессы.

Например, с помощью ингибиторов стабилизируют растворы пероксида водорода, мономеры для предотвращения преждевременной полимеризации, соляную кислоту, чтобы была возможна ее транспортировка в стальной таре. Ингибиторы содержатся и в живых организмах, они подавляют различные вредные реакции окисления в клетках тканей, которые могут инициироваться, например, радиоактивным излучением.

Поверхность соприкосновения реагирующих веществ

Скорость реакций, идущих на поверхности веществ, т. е. гетерогенных, зависит при прочих равных условиях от свойств этой поверхности. Известно, что растертый в порошок мел гораздо быстрее растворяется в соляной кислоте, чем равный по массе кусочек мела.

Увеличение скорости реакции объясняется в первую очередь увеличением поверхности соприкосновения исходных веществ, а также рядом других причин, например нарушением структуры «правильной» кристаллической решетки. Это приводит к тому, что частицы на поверхности образующихся микрочастиц значительно реакционноспособнее, чем те же частицы на «гладкой» поверхности.

В промышленности для проведения гетерогенных реакций используют «*кипящий слой*», чтобы увеличить поверхность соприкосновения реагирующих веществ, подвод исходных веществ и отвод продуктов. Например, при производстве серной кислоты с помощью «*кипящего слоя*» проводят обжиг колчедана; в органической химии с применением «*кипящего слоя*» проводят каталитический крекинг нефтепродуктов и регенерацию (восстановление) вышедшего из строя (закисшего) катализатора.



1

В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию Cl_2 — от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

2 Во сколько раз изменится скорость элементарной реакции $2A_{(г)} + B_{(г)} \longrightarrow A_2B_{(г)}$, если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

3 Во сколько раз следует увеличить концентрацию вещества B_2 в системе $2A_2 + B_2 \longrightarrow 2A_2B$, чтобы при уменьшении концентрации вещества А в 4 раза скорость реакции не изменилась (при условии, что реакция протекает в одну стадию)?

4 Изменится ли скорость реакции $2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$, если давление в системе увеличить?

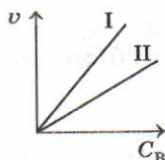
5 Скорость химической реакции при $20^\circ C$ равна $1 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$. Вычислите скорость этой реакции при $60^\circ C$, если температурный коэффициент равен 3.
Ответ: $81 \text{ моль/л} \cdot \text{с}$.

6 Почему продукты хранят в холодильнике?

7 Данные, полученные при изучении скоростей двух химических реакций с участием газообразных веществ



представлены на графике, где v — скорость реакций. Может ли быть справедливой приведенная на графике зависимость?



8 Почему на мукомольных заводах иногда происходят взрывы?

9 Почему жидкий бензин и этанол горят спокойно (вспомните горение спирта в спиртовке), а пары этих веществ в смеси с воздухом взрываются?

10 Как объяснить, что для гидролиза сахарозы в лабораторных условиях ее раствор подкисляют и затем кипятят, а в пищеварительном тракте гидролиз идет при температуре всего $36,6^\circ C$, да еще значительно быстрее?

§ 14 Обратимость химических реакций. Химическое равновесие

Теперь вы уже знаете, что реакция может идти при благоприятном соотношении энергетического и энтропийного факторов. Но если эти факторы «уравновешивают» друг друга, состояние системы не меняется. В таких случаях говорят, что система находится в равновесии.



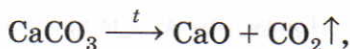
Рис. 34. Выпечка пирога — необратимый процесс

Химические реакции, протекающие в одном направлении, называют *необратимыми* (рис. 34).

Большинство химических процессов являются обратимыми. Это значит, что при одних и тех же условиях протекают и прямая, и обратная реакции (особенно если речь идет о замкнутых системах).

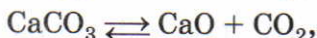
Например:

а) реакция, уравнение которой



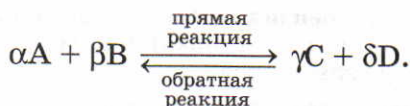
в открытой системе необратима;

б) эта же реакция, уравнение которой



в замкнутой системе обратима.

Рассмотрим более подробно процессы, протекающие при обратимых реакциях, например для условной реакции,



На основании закона действующих масс скорость прямой реакции

$$\vec{v} = k_1 \cdot C_A^\alpha C_B^\beta.$$

Так как со временем концентрации веществ А и В уменьшаются, то и скорость прямой реакции тоже уменьшается.

Появление продуктов реакции означает возможность обратной реакции, причем со временем концентрации веществ С и D увеличиваются, а значит, увеличивается и скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{v} = k_2 \cdot C_C^\gamma C_D^\delta.$$

Рано или поздно будет достигнуто состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций станут равными $\vec{v} = \overleftarrow{v}$.



Состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называют **химическим равновесием**.

При этом концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции остаются без изменения. Их называют *равновесными концентрациями*. На макроуровне кажется, что в целом ничего не изменяется. Но на самом же деле и прямой, и обратный процессы продолжают идти, но с равной скоростью. Поэтому такое равновесие в системе называют *подвижным* или *динамическим*.

Разницу в изменении концентраций веществ и скорости реакции в случае необратимой и обратимой реакций вы можете увидеть на рисунке 35.

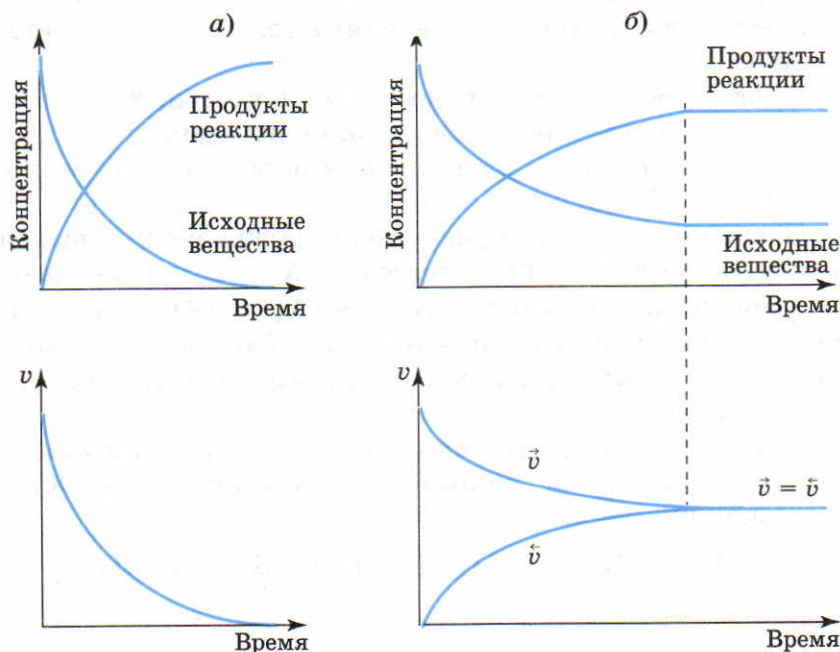


Рис. 35. Изменение концентраций веществ и скоростей необратимой (а) и обратимой (б) реакций

Обозначим равновесные концентрации веществ $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$. Тогда, так как $\vec{v} = \vec{v}$,

$$k_1 \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta = k_2 \cdot [C]^\gamma \cdot [D]^\delta,$$

откуда

$$\frac{[C]^\gamma \cdot [D]^\delta}{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta} = \frac{k_1}{k_2} = K,$$

где γ , δ , α , β — показатели степеней, равные коэффициентам в обратимой реакции, K — константа химического равновесия.

Полученное выражение количественно описывает состояние равновесия и представляет собой математическое выражение **закона действующих масс** для равновесных систем.

При неизменной температуре константа равновесия — величина постоянная для данной обратимой реакции. Она показывает соотношение между концентрациями продуктов реакции (числитель) и исходных веществ (знаменатель), которое устанавливается при химическом равновесии.

Константы равновесия рассчитывают из опытных данных, определяя равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции при определенной температуре.

Значение константы равновесия характеризует выход продуктов реакции. Если получают $K \gg 1$, это означает, что при равновесии $[C]^\gamma \cdot [D]^\delta \gg [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$, т. е. концентрации продуктов реакции преобладают над концентрациями исходных веществ, а выход продуктов реакции большой.

При $K \ll 1$ соответственно выход продуктов реакции мал. Например, для реакции гидролиза этилового эфира уксусной кислоты



константа равновесия

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

при 20 °С имеет значение 0,28 (т. е. меньше 1). Это означает, что значительная часть эфира не гидролизовалась.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе. Например, для реакции

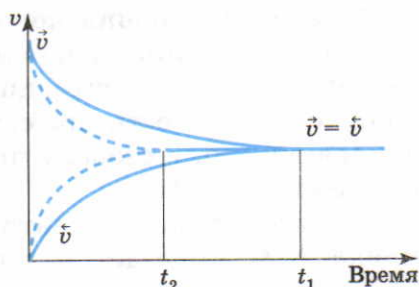
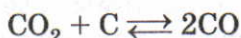


Рис. 36. Влияние катализатора на время установления равновесия в обратимой реакции без катализатора (t_1) и в присутствии катализатора (t_2)

константа равновесия выражается так:

$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}.$$

Значение константы равновесия зависит:

- от природы реагирующих веществ;
- от температуры.

От присутствия катализатора она не зависит, поскольку он, как вы знаете, изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакций на одну и ту же величину. Катализатор может лишь ускорить наступление равновесия, не влияя на значение константы равновесия.

На рисунке 36 показано влияние катализатора на время установления равновесия.

Состояние равновесия сохраняется сколь угодно долго при неизменных внешних условиях: температуре, концентрации исходных веществ, давлении (если в реакции участвуют или образуются газы).

Изменяя эти условия, можно перевести систему из одного равновесного состояния в другое, отвечающее новым условиям. Такой переход называют *смещением* или *сдвигом равновесия*.

Рассмотрим разные способы смещения равновесия на примере реакции азота и водорода с образованием аммиака, уравнение которой



Влияние изменения концентрации веществ. При добавлении в реакционную смесь азота N_2 и водорода H_2 увеличивается концентрация этих газов, а значит, увеличивается скорость прямой реакции. Равновесие смещается вправо, в сторону продукта реакции, т. е. в сторону аммиака NH_3 .

Увеличение же концентрации продукта реакции аммиака NH_3 приведет к смещению равновесия влево, в сторону образования исходных веществ. Этот вывод можно сделать на основании аналогичных рассуждений.

Влияние изменения давления. Изменение давления оказывает влияние только на те системы, где хотя бы одно из веществ находится в газообразном состоянии. При увеличении давления уменьшается объем газов, а значит, увеличивается их концентрация.

Предположим, что давление в замкнутой системе повысили, например, в 2 раза. Это значит, что концентрации всех газообразных веществ (азота N_2 , водорода H_2 , аммиака NH_3) в рассматриваемом нами процессе возрастут в 2 раза. Увеличатся скорости как прямой, так и обратной реакций. Однако скорость прямой реакции увеличится в 16 раз, а обратной — только в 4 раза. Химическое равновесие сместится вправо, в сторону той реакции, при которой образуется меньший объем газообразных веществ.

Изменение давления практически не сказывается на объеме жидких и твердых веществ, т. е. не изменяет их концентрацию. Следовательно, состояние химического равновесия реакций, в которых не участвуют газы, не зависит от давления.

Влияние изменения температуры. При повышении температуры, как вы знаете, скорости всех реакций (экзо- и эндотермических) увеличиваются. Причем повышение температуры больше сказывается на скорости тех реакций, которые имеют большую энергию активации, а значит, эндотермических.

Таким образом, скорость обратной реакции (в нашем примере эндотермической) увеличится сильнее, чем скорость прямой. Химическое равновесие смещается в сто-

рону того процесса, который сопровождается поглощением энергии.

Направление смещения химического равновесия можно предсказать, пользуясь *принципом Ле Шателье* (1884):



если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие (изменяется концентрация, давление, температура), то равновесие смещается в ту сторону, которая ослабляет данное воздействие.

Сделаем выводы:

- при увеличении концентрации реагирующих веществ химическое равновесие в системе смещается в сторону образования продуктов реакции;
- при увеличении концентрации продуктов реакции химическое равновесие в системе смещается в сторону образования исходных веществ;
- при увеличении давления химическое равновесие в системе смещается в сторону той химической реакции, при которой объем образующихся газообразных веществ меньше;
- при повышении температуры химическое равновесие в системе смещается в сторону эндотермической реакции;
- при понижении температуры — в сторону экзотермического процесса.

Принцип Ле Шателье применим не только к химическим реакциям, но и ко многим другим процессам: к испарению, конденсации, плавлению, кристаллизации и др.

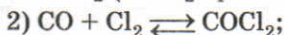
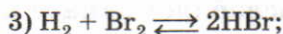
При производстве важнейших химических продуктов принцип Ле Шателье и расчеты, вытекающие из закона действующих масс, дают возможность находить такие условия для проведения химического процесса, которые обеспечивают максимальный выход желаемого вещества.



- 1 В каком направлении сместится химическое равновесие в следующих системах: а) при понижении температуры; б) при повышении давления?



- 2 Как повлияет повышение давления на химическое равновесие в следующих системах?

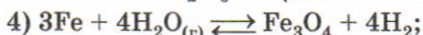
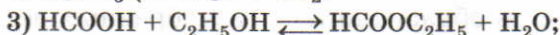
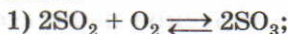


- 3 Как надо изменить концентрации веществ, давление и температуру гомогенной системы



чтобы сместить равновесие в сторону разложения PCl_5 ?

- 4 Выберите уравнения обратимых реакций, в которых изменение давления не вызовет нарушения химического равновесия:

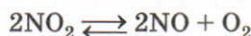


- 5 Химическое равновесие в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2] = 0,025$ моль/л, $[\text{I}_2] = 0,005$ моль/л, $[\text{HI}] = 0,09$ моль/л.

Определите исходные концентрации иода и водорода.

Ответ: 0,07 моль/л H_2 ; 0,05 моль/л I_2 .

- 6 При некоторой температуре равновесие в системе



установилось при следующих концентрациях:

$[\text{NO}_2] = 0,006$ моль/л, $[\text{NO}] = 0,024$ моль/л,

$[\text{O}_2] = 0,012$ моль/л.

Найдите исходную концентрацию NO_2 и константу равновесия.

Ответ: 0,03 моль/л NO_2 ; 0,192.

- 7 В какую сторону сместится химическое равновесие системы $AB \rightleftharpoons A + B$, если повысить температуру на 30°C ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакций соответственно равны 2 и 3.
- 8 В каком направлении сместится химическое равновесие системы $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, если концентрации всех веществ уменьшить в 2 раза?

§ 15 Электролитическая диссоциация

В первой половине XIX в. М. Фарадей ввел понятие об электролитах и неэлектролитах. *Электролитами* он назвал вещества, водные растворы которых проводят электрический ток, а *неэлектролитами* — вещества, водные растворы которых не проводят электрический ток.

Для объяснения свойств водных растворов электролитов шведский ученый С. Аррениус (1859—1927) в 1887 г. предложил *теорию электролитической диссоциации*.

Согласно этой теории, при растворении в воде электролиты распадаются на ионы. Этот процесс называли *электролитической диссоциацией*. Растворы веществ тогда становятся проводниками электрического тока, когда они содержат ионы (положительно или отрицательно заряженные частицы), которые в электрическом поле приходят в направленное движение. Но эта теория не ответила на некоторые вопросы, например: почему одни вещества являются электролитами, а другие нет? Какую роль в образовании ионов играет растворитель?

Представления о диссоциации электролитов получили развитие в работах русских химиков И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского. Они применили к объяснению процесса электролитической диссоциации химическую теорию растворов Д. И. Менделеева. Как известно, он экспериментально доказал, что при растворении электролитов происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов. Затем было установлено, что они диссоциируют на ионы. Эти ионы связаны с молекулами воды, т. е. являются гидратированными. Гидратированные ионы в

растворе находятся в постоянном хаотическом движении. Если же в этот раствор поместить противоположно заряженные электроды, то положительные ионы начнут двигаться к катоду — их назвали **катионами**, а отрицательные будут двигаться к аноду — и потому их назвали **анионами**.

Проникнуть в сущность процесса электролитической диссоциации помогло установление природы химической связи.

Свойства негидратированных и гидратированных ионов (окруженных связанными с ними молекулами воды) отличаются. Вы, очевидно, помните синие кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, эту окраску ему придают гидратированные ионы меди $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в то время как негидратированные ионы меди Cu^{2+} в безводных кристаллах сульфата меди (II) CuSO_4 бесцветны.

По свойствам ионы отличаются от атомов. Так, атомы натрия образуют простое вещество — металл натрий Na. Он активно взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород, а гидратированные ионы натрия этой способностью не обладают. Атомы хлора объединяются в двухатомные молекулы хлора Cl_2 . Простое вещество хлор Cl_2 имеет желто-зеленую окраску, удушливый запах, а гидратированные ионы хлора бесцветны и не имеют запаха. Молекулы водорода, состоящие из двух атомов H_2 , образуют бесцветный горючий газ, который плохо растворяется в воде, а ионы водорода не горят и окрашивают лакмус в красный цвет.

Электролитами могут быть только вещества с ионной и ковалентной полярной связями. Вы знаете такие вещества — это соли, основания, кислоты. Вспомните определения классов этих веществ с точки зрения теории электролитической диссоциации.

Степень электролитической диссоциации.

Сильные и слабые электролиты

С. Аррениус для количественной характеристики электролитической диссоциации ввел понятие степени электролитической диссоциации, обозначаемой греческой буквой α .



Степень электролитической диссоциации — это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул*.

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы}}{\text{общее число растворенных молекул}}.$$

Степень электролитической диссоциации может иметь значение от 0 до 1 (от 0 до 100%).

Если $\alpha = 0$, то вещество совсем не распадается на ионы, оно является неэлектролитом. К неэлектролитам относятся вещества с ковалентными малополярными и неполярными связями, такие, как эфиры, углеводороды, кислород, азот и др.

Сильные электролиты — это такие электролиты, которые в водных растворах (даже концентрированных) практически полностью диссоциируют на ионы. У таких электролитов степень диссоциации стремится к 1 (100%). К сильным электролитам относят почти все соли, неорганические кислоты (HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4), щелочи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ra(OH)_2).

Слабые электролиты — это такие электролиты, которые в водных растворах не полностью диссоциируют на ионы. Их степень диссоциации значительно меньше 1 (100%), в большинстве случаев она стремится к нулю. Но при разбавлении, как вы помните, степень диссоциации увеличивается.

К слабым электролитам относят многие неорганические кислоты (H_2S , HF , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , H_2SO_3), органические кислоты, основания (за исключением щелочей), гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, воду H_2O , некоторые соли.

* Речь идет о молекулах, т. е. веществах молекулярного, а не ионного строения. Последние переходят в раствор в виде ионов, в таком растворе молекул нет. Условно можно сказать, что «все молекулы» продиссоциировали на ионы.

Константа диссоциации

В растворах слабых электролитов вследствие их неполной диссоциации устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Например, для уксусной кислоты:



Можно применить к этому равновесию закон действующих масс и записать выражение константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Константу равновесия, характеризующую процесс диссоциации слабого электролита, называют **константой диссоциации**. Константа диссоциации характеризует способность электролита (кислоты, основания, воды) диссоциировать на ионы. Чем больше константа диссоциации, тем легче электролит распадется на ионы, следовательно, тем он сильнее. Значения констант диссоциации для слабых электролитов приводятся в справочниках.

Например, при 25 °C:

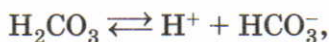
$$K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot 10^{-5}; \quad K_{\text{д}}(\text{HF}) = 7 \cdot 10^{-4}.$$

Следовательно, фтороводородная кислота более сильный электролит, чем уксусная.

Многоосновные кислоты, а также многокислотные основания диссоциируют ступенчато.

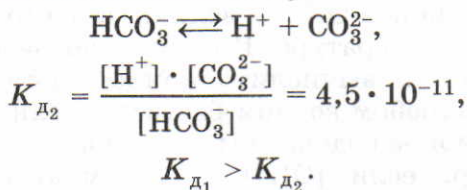
Рассмотрим процесс диссоциации слабой двухосновной угольной кислоты H_2CO_3 .

Первая ступень диссоциации (отщепление одного иона водорода H^+):



$$K_{\text{д}_1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}.$$

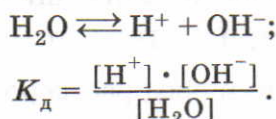
Вторая ступень диссоциации (отщепление иона водорода H^+ от сложного аниона HCO_3^-):



Это объясняется тем, что энергия, которая необходима для отрыва H^+ от нейтральной частицы, минимальна. При диссоциации по следующей ступени энергия увеличивается, так как отрыв ионов происходит от противоположно заряженных частиц.

Диссоциация воды. Водородный показатель. Среда водного раствора электролита

Вода, как было отмечено ранее, слабый электролит. Без учета гидратации ионов H^+ уравнение диссоциации воды имеет следующий вид:



Так как на ионы диссоциирует лишь незначительная часть молекул воды, то ее концентрацию $[H_2O]$ можно считать постоянной, и тогда

$$[H_2O] \cdot K_d = K_{H_2O}; \quad K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-].$$



Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называют **ионным произведением воды** K_{H_2O} .

Установлено, что при $25^\circ C$ ионное произведение воды $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

В разбавленных водных растворах электролитов, как и в воде, произведение концентраций ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- — величина постоянная при определенной температуре. Ионное произведение воды дает возможность вычислить концентрацию гидроксид-ионов OH^- в любом водном растворе, если известна концентрация ионов водорода H^+ , и наоборот.

Например, если $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ моль/л, то $[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-9} = 10^{-5}$ моль/л.

Среду любого водного раствора можно охарактеризовать концентрацией ионов водорода H^+ или гидроксид-ионов OH^- .

Различают три типа сред: нейтральную, щелочную, кислотную.

Нейтральная — это среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Кислотная — это среда, в которой концентрация ионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-], \quad [\text{H}^+] > 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Щелочная — это среда, в которой концентрация ионов водорода меньше концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-], \quad [\text{H}^+] < 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Для характеристики сред растворов удобно использовать так называемый *водородный показатель* pH (пэ аш), введенный датским химиком Сёренсеном: «р» — начальная буква слова *potenz* — математическая степень, буква «Н» — химический знак водорода.



Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

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

Например, если $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л, то $\text{pH} = 4,0$, среда раствора кислотная; если $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л, то $\text{pH} = 10,0$, среда раствора щелочная; если $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, то $\text{pH} = 7,0$, среда нейтральная.

Чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т. е. больше кислотность среды; и наоборот, чем больше рН, тем больше щелочность раствора. Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, значением рН и реакцией среды раствора показана на схеме:



Существуют различные методы измерения рН. Качественно тип среды и рН водных растворов электролитов определяют с помощью индикаторов — веществ, которые обратимо изменяют свой цвет в зависимости от среды растворов, т. е. рН растворов. На практике, как вы знаете, для этого применяют такие индикаторы, как лакмус, метиловый оранжевый, фенолфталеин, универсальный.

Велика роль водородного показателя в самых различных явлениях и процессах — и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в пищевой, химической и других отраслях промышленности, а также биологические процессы протекают лишь при определенной реакции среды.

Определенная реакция почвенного раствора необходима для нормального развития различных культур в сельском хозяйстве. Для снижения кислотности почв применяют известкование (внесение в почву карбонатов кальция и магния), для снижения щелочности — гипсование (внесение в почву молотого гипса). Во внутренней среде живых организмов значение рН постоянно. Так, желудочный сок при нормальной кислотности имеет рН = 1,7 (сильнокислотная среда), кровь — рН = 7,4 (слабощелочная), слезы — рН = 6,9 (слабокислотная, близка к нейтральной).

Реакции, протекающие в растворах электролитов

Свойства растворов слабых электролитов обусловлены и молекулами, и ионами, образовавшимися в процессе диссоциации, которые находятся в динамическом равновесии друг с другом. Запах уксусной кислоты обусловлен наличием молекул CH_3COOH , кислый вкус и изменение окраски индикаторов связаны с наличием в растворе ионов H^+ .

Свойства растворов сильных электролитов определяются свойствами ионов, которые образуются при их диссоциации.

Например, общие свойства кислот, такие, как кислый вкус, изменение окраски индикаторов и др., обусловлены наличием в их растворах катионов водорода H^+ (точнее, ионов оксония H_3O^+). Общие свойства щелочей, такие, как мылкость на ощупь, изменение окраски индикаторов и др., связаны с присутствием в их растворах гидроксид-ионов OH^- , а свойства солей — с наличием в их растворе катионов металла (или аммония) и анионов кислотных остатков.

Как вы знаете, большая скорость многих химических реакций в растворах электролитов объясняется тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами.



Реакции, протекающие между ионами, называются **ионными реакциями**.

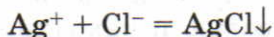
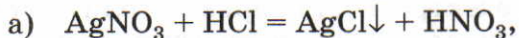
Реакции ионного обмена в водных растворах могут протекать:

- 1) необратимо, до конца;
- 2) обратимо, т. е. протекать одновременно в двух противоположных направлениях.

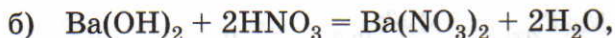
Как вам известно, реакции обмена между сильными электролитами в растворах протекают до конца или практически необратимы, когда ионы, соединяясь друг с другом, образуют вещества:

- а) нерастворимые;
- б) малодиссоциирующие (слабые электролиты);
- в) газообразные.

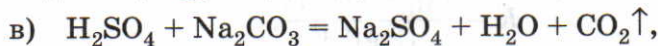
Приведем несколько примеров молекулярных и сокращенных ионных уравнений:



(реакция необратима, потому что один из ее продуктов уходит из сферы реакции в виде нерастворимого вещества);



(реакция нейтрализации необратима, так как образуется малодиссоциирующее вещество — вода);



(реакция необратима, так как образуется углекислый газ CO_2 и малодиссоциирующее вещество — вода).

Если среди исходных веществ и среди продуктов реакции имеются *слабые электролиты* или малорастворимые вещества, то такие реакции являются *обратимыми*, т. е. до конца не протекают.

В обратимых реакциях равновесие смещается в сторону образования наименее растворимых или наименее диссоциированных веществ.

Например:



слабый
электролит

слабый
электролит

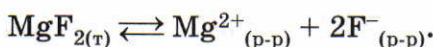


Равновесие смещается в сторону образования более слабого электролита — H_2O . Однако до конца такая реакция протекать не будет: в растворе остаются недиссоциированные молекулы уксусной кислоты и гидроксид-ионы.

Если исходные вещества — *сильные электролиты*, которые при взаимодействии не образуют нерастворимых или малодиссоциирующих веществ или газов, то такие реакции не протекают: при смешивании растворов образуется смесь ионов.

Произведение растворимости

При растворении электролита, например соли, в воде растворение прекращается, если получается насыщенный раствор, т. е. когда между солью и находящимися в растворе ионами установится равновесие. Например, в насыщенном растворе малорастворимого фторида магния устанавливается такое равновесие:



Константа равновесия для этого процесса выражается уравнением:

$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2}{[\text{MgF}_2]}.$$

Поскольку концентрация твердой соли (знаменатель дроби) величина постоянная, то ее можно ввести в константу (K'). Тогда получим:

$$K' = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2.$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций образующих его ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов есть величина постоянная при данной температуре. Она получила название произведения растворимости и обозначается буквами ПР:

$$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^{-}]^2.$$

Следует иметь в виду, что произведение растворимости, вычисленное по приведенной выше формуле, является постоянной величиной только для малорастворимых электролитов. Для хорошо растворимых электролитов значение произведения концентраций ионов в насыщенном растворе может сильно изменяться в присутствии других веществ.

Знание величины произведения растворимости позволяет решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков при химических реакциях:

- если произведение концентраций, присутствующих в растворе ионов в соответствующих степенях, больше ПР ма-

лорастворимого электролита, то при достижении равновесия из раствора выпадет осадок этого вещества;

• если произведение концентраций, присутствующих в растворе ионов в соответствующих степенях меньше, чем ПР малорастворимого электролита, находящегося в виде осадка, этот осадок должен раствориться.

?

1 Какие вещества относят к электролитам, а какие — к неэлектролитам?

2 Какие из следующих жидкостей проводят электрический ток: этиловый спирт, водный раствор глюкозы, водный раствор гидроксида натрия, раствор кислорода в воде, водный раствор карбоната натрия, расплав гидроксида калия? Ответ объясните.

3 Составьте уравнения диссоциации электролитов, формулы которых: KOH , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, K_3PO_4 , NiSO_4 , HNO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , Na_2HPO_4 , $(\text{PbOH})\text{NO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HCOONa .

4 Составьте уравнения диссоциации веществ (в возможных случаях):

NaOH , ZnO , H_2S , $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSiO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CH_3OH , FePO_4 , AlCl_3 , CaSO_4 , CH_3COOH , SiO_2 .

5 Найдите в справочнике значения констант электролитической диссоциации для кислот и определите, какая из них сильнее: а) H_2CO_3 или H_2S ; б) HNO_2 или CH_3COOH ; в) HClO или HIO .

6 Как определяют среду и pH раствора?

7 Заполните следующую таблицу.

pH	2,0	12,0	7,0	8,0	5,0	13,0	4,0
$[\text{H}^+]$							
$[\text{OH}^-]$							
Тип среды							

8 Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций между веществами, формулы которых:

- а) KOH и MgCl_2 ; е) K_2CO_3 и HNO_3 ;
б) NaOH и H_2SO_3 ; ж) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и HCl ;
в) CH_3COONa и H_2SO_4 ; з) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HCl ;
г) Na_2S и HCl ; и) HCOOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
д) Na_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;

Отметьте обратимые реакции. Поясните, почему необратимые реакции идут до конца.

9 Определите возможность протекания реакций обмена между водными растворами веществ:

- а) сульфата калия и гидроксида бария;
б) карбоната натрия и хлорида кальция;
в) нитрата меди (II) и сульфата железа (II);
г) гидроксида натрия и серной кислоты;
д) сульфита калия и азотной кислоты;
е) нитрата алюминия и хлорида калия.

Составьте уравнения возможных реакций в молекулярной, полной и сокращенной ионных формах.

10 Составьте молекулярные уравнения реакций, сущность которых выражают следующие сокращенные ионные уравнения:

- а) $\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{ZnS} \downarrow$;
б) $\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$;
в) $2\text{H}^+ + \text{PbCO}_3 = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
г) $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{MgOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
д) $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$;
е) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$;
ж) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$;
з) $\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$.

11 Напишите полные и сокращенные ионные уравнения возможных реакций между попарно сливаемыми растворами солей, формулы которых: AgNO_3 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , K_3PO_4 .

12 Смешали равные объемы растворов хлорида кальция и сульфата натрия с концентрацией солей 0,01 моль/л. Образуется ли осадок сульфата кальция? $\text{IP}(\text{CaSO}_4) = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

§ 16 Гидролиз

Вы знаете, что, согласно теории электролитической диссоциации, в водном растворе частицы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами воды. Такое взаимодействие может привести к реакции гидролиза (от греч. hydro — вода, lysis — разложение, распад).



Гидролиз — это реакция обменного разложения веществ водой.

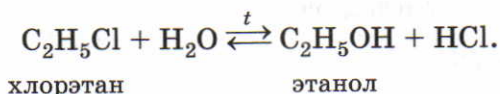
Гидролизу подвергаются различные вещества: неорганические — соли, карбиды и гидриды металлов, галогениды неметаллов; органические — галогеналканы, сложные эфиры и жиры, углеводы, белки, полинуклеотиды.

Реакции гидролиза могут протекать обратимо и необратимо. Рассмотрим разные случаи этого процесса и его значение.

Гидролиз органических веществ

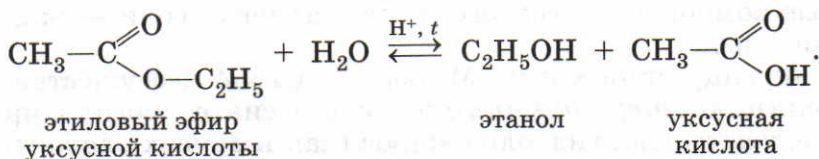
1. Гидролиз галогеналканов используют для получения спиртов.

Например:



Присутствие щелочи (OH^-) позволяет «связать» получающуюся кислоту и сместить равновесие в сторону образования спирта.

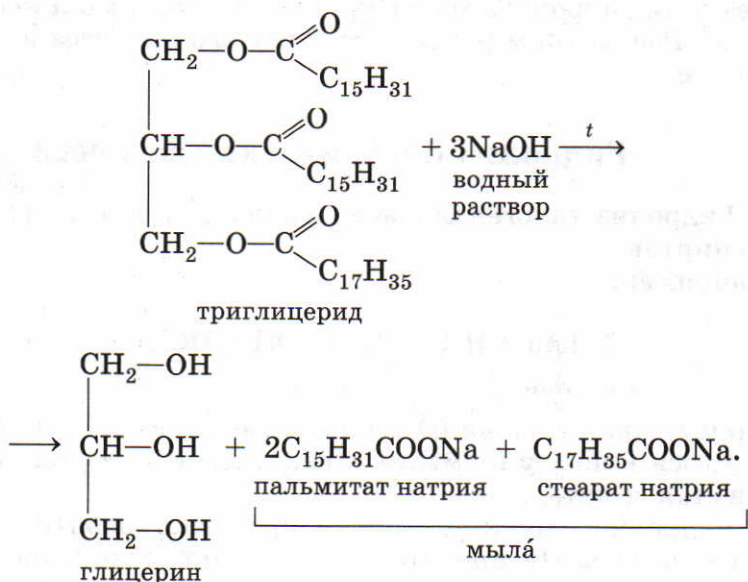
2. Гидролиз сложных эфиров протекает обратимо в кислотной среде (в присутствии неорганической кислоты) с образованием соответствующего спирта и карбоновой кислоты:



Для смещения химического равновесия в сторону продуктов реакции гидролиз проводят в присутствии щелочи.

Исторически первым примером такой реакции было щелочное расщепление сложных эфиров высших жирных кислот, что привело к получению мыла. Это произошло в 1811 г., когда французский ученый Э. Шеврёль, нагревая жиры с водой в щелочной среде, получил глицерин и мыла — соли высших карбоновых кислот. На основании этого эксперимента был установлен состав жиров, они оказались сложными эфирами, но только «трижды сложными», производными трехатомного спирта глицерина — триглицеридами. А процесс гидролиза сложных эфиров в щелочной среде до сих пор называют *омылением*.

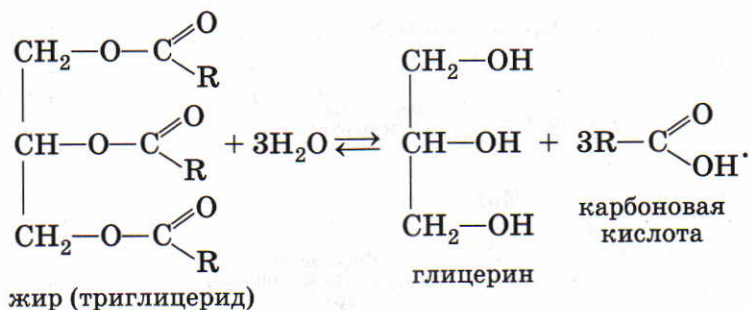
Например, омыление эфира, образованного глицерином, пальмитиновой и стеариновой кислотами:



Натриевые соли высших карбоновых кислот — основные компоненты твердого мыла, калиевые соли — жидкого мыла.

Французский химик М. Бертло в 1854 г. осуществил реакцию *этерификации* и впервые синтезировал жир. Следовательно, гидролиз жиров (как и других сложных

эфиров) протекает обратимо. Уравнение реакции можно упрощенно записать так:

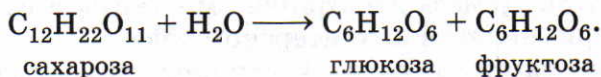


В живых организмах происходит ферментативный гидролиз жиров. В кишечнике под влиянием фермента липазы жиры пищи гидролизуются на глицерин и органические кислоты, которые всасываются стенками кишечника, и в организме синтезируются новые, свойственные ему жиры. Они по лимфатической системе поступают в кровь, а затем в жировую ткань. Отсюда жиры поступают в другие органы и ткани организма, где в процессе обмена веществ в клетках опять гидролизуются и затем постепенно окисляются до оксида углерода (IV) и воды с выделением энергии, необходимой для жизнедеятельности.

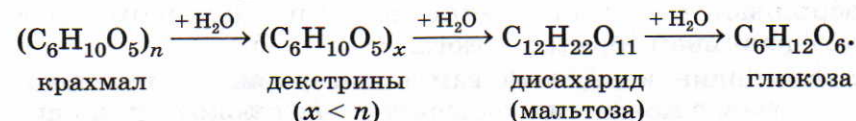
В технике гидролиз жиров используют для получения глицерина, высших карбоновых кислот, мыла.

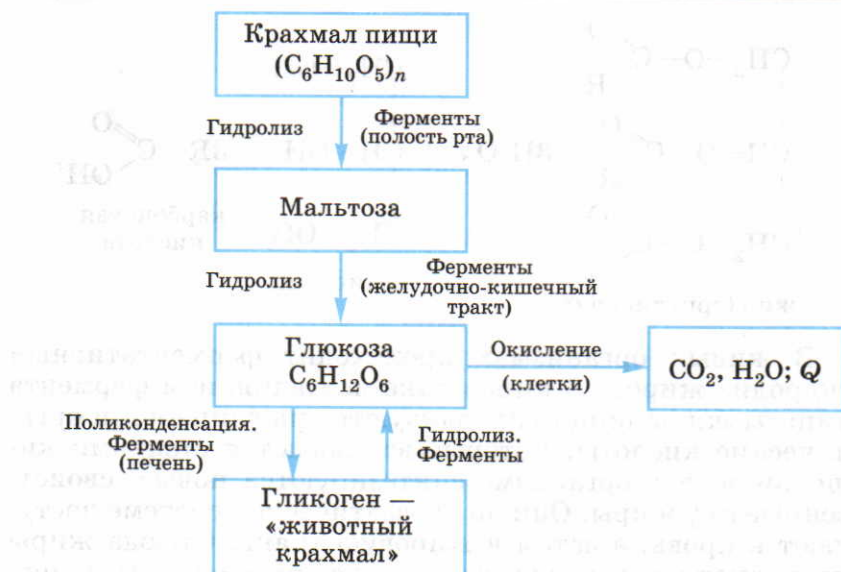
3. Как вы знаете, углеводы являются важнейшими компонентами нашей пищи. Причем дисахариды (сахароза, лактоза, мальтоза) и полисахариды (крахмал, гликоген) непосредственно не усваиваются организмом. Они, так же как и жиры, сначала подвергаются гидролизу.

Гидролиз дисахаридов, например сахарозы, можно представить следующим уравнением:



Гидролиз крахмала идет ступенчато, схематически его можно изобразить так:





или более кратко:



В лабораторных и промышленных условиях в качестве катализатора этих процессов используют кислоту. Реакции осуществляют при нагревании.

Реакцию гидролиза крахмала до глюкозы при каталитическом действии серной кислоты осуществил в 1811 г. русский ученый К. С. Кирхгоф.

В организме человека и животных гидролиз углеводов происходит под действием ферментов (схема 4).

Промышленным гидролизом крахмала получают глюкозу и патоку (смесь декстринов, мальтозы и глюкозы). Патоку применяют в кондитерском деле.

Декстрины как продукт частичного гидролиза крахмала обладают клеящим действием: с ними связано появление корочки на хлебе и жареном картофеле, а также образование плотной пленки на накрахмаленном белье под действием горячего утюга.

Еще один известный вам полисахарид — целлюлоза — также может гидролизоваться до глюкозы при дли-

тельном нагревании с минеральными кислотами. Процесс идет ступенчато, но кратко его можно записать так:



целлюлоза

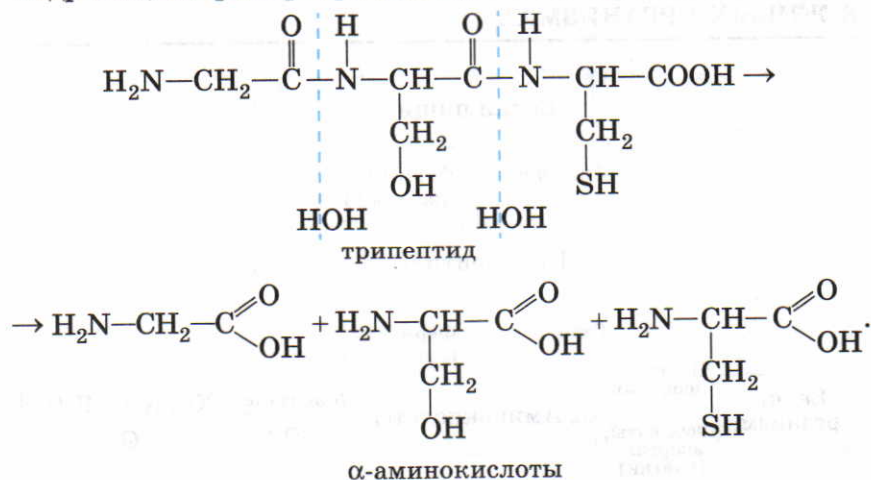
глюкоза

Этот процесс лежит в основе многих гидролизных производств. Они служат для получения пищевых, кормовых и технических продуктов из непищевого растительного сырья — отходов лесозаготовок, деревообработки (опилки, стружка, щепа), переработки сельскохозяйственных культур (соломы, шелухи семян, кочерыжек кукурузы и т. д.).

Техническими продуктами таких производств являются глицерин, этиленгликоль, органические кислоты, кормовые дрожжи, этиловый спирт, сорбит (шестиатомный спирт).

4. Вы знаете, что белки-биополимеры — основа жизни всех живых организмов (от вируса до человека) — состоят главным образом из α -аминокислот (наиболее часто встречаются 20). Установление последовательности расположения остатков аминокислот, составляющих молекулу белка, является первоначальной целью при исследовании его структуры. И установить ее помогает ступенчатый гидролиз белка, который осуществляют при нагревании с кислотами или щелочами, а также при действии ферментов.

Так как все белки являются полипептидами, то полный гидролиз, например, трипептида можно представить так:



Можно представить себе и обратный процесс — процесс образования трипептида из аминокислот:



Процесс образования полипептида относится к реакциям поликонденсации. Аналогичные реакции гидролиза и поликонденсации осуществляются и в организме (схема 5).

ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕЛКОВ В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ

Схема 5



Известна обширная группа ферментов (гидролаз), катализирующих высокоселективный гидролиз молекул природных соединений. На таких процессах основано большинство методов изучения строения биополимеров.

5. Неизмеримо важную роль в организме играет процесс гидролиза аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ). Это вещество служит источником энергии для всевозможных биохимических реакций (построения белка, сокращения мышц и др.). При гидролизе АТФ до аденозиндифосфорной кислоты (АДФ) энергия высвобождается:



Обратный процесс — образование АТФ из АДФ — протекает с поглощением энергии. Следовательно, АТФ — это универсальное энергетическое вещество клетки, своего рода энергетический «консерв», который клетка использует по мере надобности.

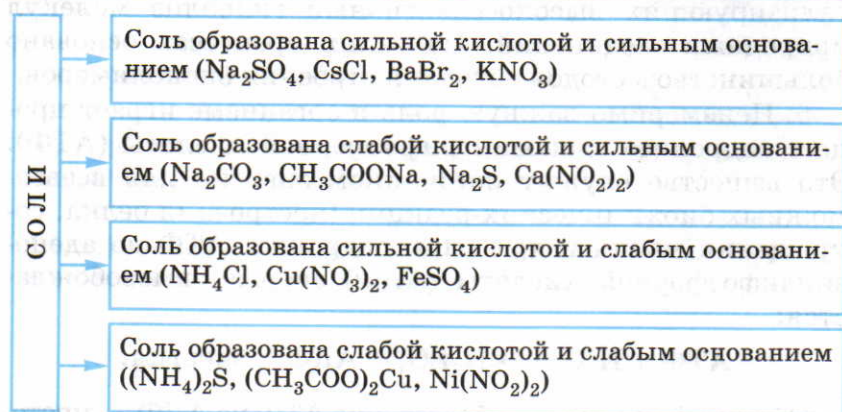
Гидролиз неорганических веществ

Водные растворы солей имеют разные значения pH и различную среду — кислотную ($\text{pH} < 7,0$), щелочную ($\text{pH} > 7,0$), нейтральную ($\text{pH} = 7,0$). Это объясняется тем, что соли в водных растворах могут подвергаться гидролизу.

Сущность гидролиза сводится к обменному химическому взаимодействию катионов или анионов соли с молекулами воды. В результате этого взаимодействия образуется малодиссоциирующее соединение (слабый электролит). В водном растворе соли появляется избыток свободных ионов H^+ или OH^- , и раствор соли становится кислотным или щелочным соответственно.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия основания с кислотой. Например, соль KClO образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HClO .

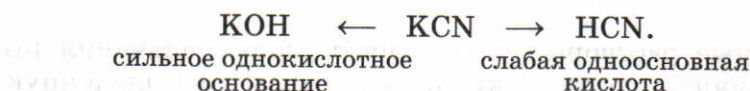
В зависимости от силы основания и кислоты можно выделить 4 типа солей (схема 6).



Рассмотрим поведение солей различных типов в растворе.

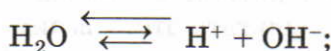
I. Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой.

Например, соль цианид калия KCN образована сильным основанием KOH и слабой кислотой HCN :



В водном растворе соли происходят два процесса:

1) незначительная обратимая диссоциация молекул воды (очень слабого амфотерного электролита), которую упрощенно можно записать с помощью уравнения

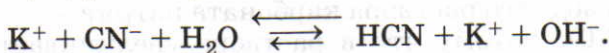


2) полная диссоциация соли (сильного электролита):



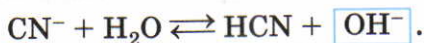
Образующиеся при этих процессах ионы H^+ и CN^- взаимодействуют между собой, связываясь в молекулы слабого электролита — цианистоводородной кислоты HCN , тогда как гидроксид-ион OH^- остается в растворе, обуславливая тем самым его щелочную среду. Происходит гидролиз по аниону CN^- .

Запишем полное ионное уравнение происходящего процесса (гидролиза):



Этот процесс обратим, и химическое равновесие смещено влево (в сторону образования исходных веществ), так как вода — значительно более слабый электролит, чем циановодородная кислота HCN.

Сокращенное ионное уравнение гидролиза:

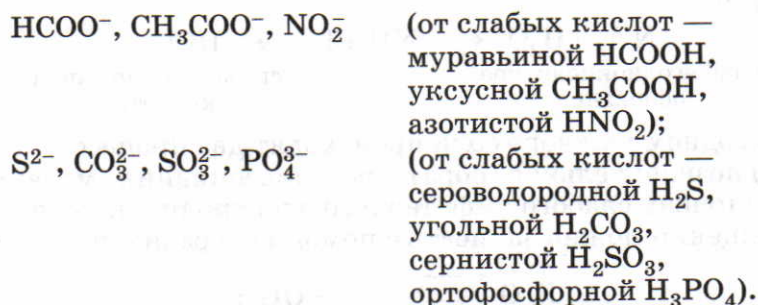


Уравнение показывает, что:

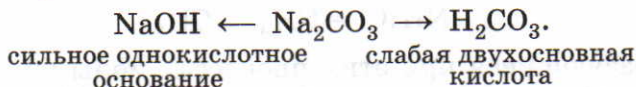
а) в растворе есть свободные гидроксид-ионы OH^- и концентрация их больше, чем в чистой воде, поэтому раствор соли KCN имеет *щелочную среду* ($pH > 7,0$);

б) в реакции с водой участвуют анионы CN^- ; в таком случае говорят, что идет *гидролиз по аниону*.

Другие примеры анионов, которые участвуют в реакции с водой:

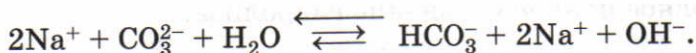


Рассмотрим гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 .

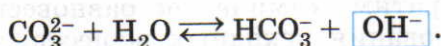


Происходит гидролиз соли по аниону CO_3^{2-} .

Полное ионное уравнение гидролиза:



Сокращенное ионное уравнение гидролиза:



Продукты гидролиза — *кислая соль* NaHCO_3 и гидроксид натрия NaOH .

Среда водного раствора карбоната натрия — щелочная ($\text{pH} > 7,0$), потому что в растворе увеличивается концентрация ионов OH^- . Кислая соль NaHCO_3 тоже может подвергаться гидролизу, который протекает в очень незначительной степени, и им можно пренебречь.

Подведем итог тому, что вы узнали о гидролизе по аниону:

а) по аниону соли, как правило, гидролизуются обратимо;

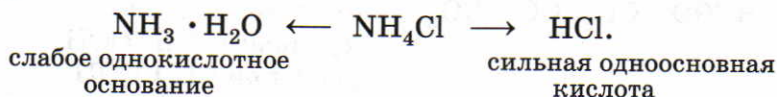
б) химическое равновесие в таких реакциях сильно смещено влево;

в) реакция среды в растворах подобных солей щелочная ($\text{pH} > 7,0$);

г) при гидролизе солей, образованных слабыми многоосновными кислотами, получаются кислые соли.

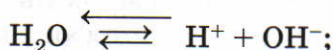
II. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием.

Например, рассмотрим гидролиз хлорида аммония NH_4Cl .



В водном растворе соли происходят два процесса:

1) незначительная обратимая диссоциация молекул воды (очень слабого амфотерного электролита), которую упрощенно можно записать с помощью уравнения

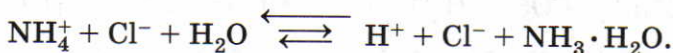


2) полная диссоциация соли (сильного электролита):



Образующиеся при этих процессах ионы OH^- и NH_4^+ взаимодействуют между собой, образуя $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (слабый электролит), тогда как ион H^+ остается в растворе, обуславливая тем самым его кислотную среду.

Полное ионное уравнение гидролиза:



Процесс обратим, химическое равновесие смещено в сторону образования исходных веществ, так как вода

H_2O значительно более слабый электролит, чем гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Сокращенное ионное уравнение гидролиза:



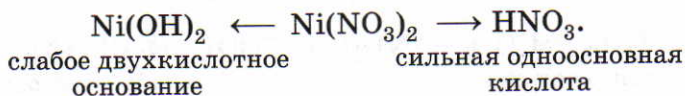
Уравнение показывает, что:

а) в растворе есть свободные ионы водорода H^+ , и их концентрация больше, чем в чистой воде, поэтому раствор соли имеет *кислотную среду* ($\text{pH} < 7,0$);

б) в реакции с водой участвуют катионы аммония NH_4^+ ; в таком случае говорят, что идет *гидролиз по катиону*.

В реакции с водой могут участвовать и многозарядные катионы: *двухзарядные* M^{2+} (например, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ...), кроме катионов щелочноземельных металлов, трехзарядные M^{3+} (например, Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , ...).

Рассмотрим гидролиз нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

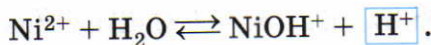


Происходит гидролиз соли по катиону Ni^{2+} .

Полное ионное уравнение гидролиза:



Сокращенное ионное уравнение:



Продукты гидролиза — *основная соль* NiOHNO_3 и азотная кислота HNO_3 .

Среда водного раствора нитрата никеля кислотная ($\text{pH} < 7,0$), потому что в растворе увеличивается концентрация ионов H^+ .

Гидролиз соли NiOHNO_3 протекает в значительно меньшей степени, и им можно пренебречь.

Подведем итог тому, что вы узнали о гидролизе по катиону:

а) по катиону соли, как правило, гидролизуются образимо;

б) химическое равновесие реакций сильно смещено влево;

в) реакция среды в растворах таких солей кислотная ($\text{pH} < 7,0$);

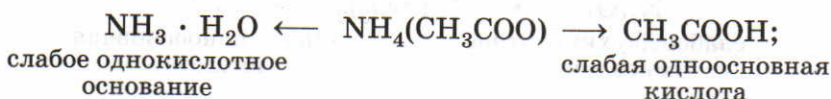
г) при гидролизе солей, образованных слабыми многокислотными основаниями, получаются основные соли.

III. Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой.

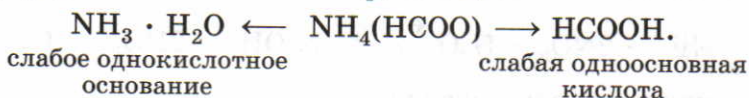
Вам, очевидно, уже ясно, что такие соли подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону. Катион слабого основания связывает ионы OH^- из молекул воды, образуя *слабое основание*; анион слабой кислоты связывает ионы H^+ из молекул воды, образуя *слабую кислоту*. Реакция растворов этих солей может быть нейтральной, слабокислотной или слабощелочной. Это зависит от констант диссоциации двух слабых электролитов — кислоты и основания, которые образуются в результате гидролиза.

Например, рассмотрим гидролиз двух солей:

1) ацетата аммония $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$

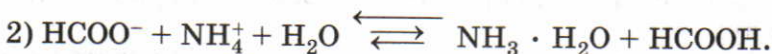
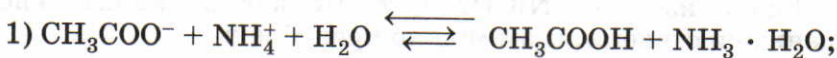


2) формиата аммония $\text{NH}_4(\text{HCOO})$



В водных растворах этих солей катионы слабого основания NH_4^+ взаимодействуют с гидроксид-ионами OH^- (напомним, что вода диссоциирует $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$), а анионы слабых кислот CH_3COO^- и HCOO^- взаимодействуют с катионами H^+ с образованием молекул слабых кислот — уксусной CH_3COOH и муравьиной HCOOH .

Запишем ионные уравнения гидролиза:



В этих случаях гидролиз тоже обратимый, но равновесие смещено в сторону образования продуктов гидролиза — двух слабых электролитов.

В первом случае среда раствора нейтральная ($\text{pH} = 7,0$), так как $K_{\text{д}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Во втором случае среда раствора будет слабокислотной ($\text{pH} < 7,0$), так как $K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{д}}(\text{НСООН}) = 2,1 \cdot 10^{-4}$ и $K_{\text{д}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < K_{\text{д}}(\text{НСООН})$ ($K_{\text{д}}$ — константа диссоциации).

Как вы уже заметили, гидролиз большинства солей является обратимым процессом. В состоянии химического равновесия гидролизována лишь часть соли. Однако некоторые соли полностью разлагаются водой, т. е. их гидролиз является необратимым процессом.

В таблице «Растворимость кислот, оснований и солей в воде» вы найдете примечание: «в водной среде разлагаются» — это значит, что такие соли подвергаются необратимому гидролизу. Например, сульфид алюминия Al_2S_3 в воде подвергается необратимому гидролизу, так как появляющиеся при гидролизе по катиону ионы H^+ связываются образующимися при гидролизе по аниону ионами OH^- . Это усиливает гидролиз и приводит к образованию нерастворимого гидроксида алюминия и газообразного сероводорода:



Поэтому сульфид алюминия Al_2S_3 нельзя получить реакцией обмена между водными растворами двух солей, например хлорида алюминия AlCl_3 и сульфида натрия Na_2S .

Возможны и другие случаи необратимого гидролиза, их нетрудно предсказать, ведь для необратимости процесса необходимо, чтобы хотя бы один из продуктов гидролиза уходил из сферы реакции.

Подведем итог тому, что вы узнали о гидролизе и по катиону, и по аниону:

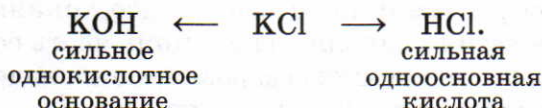
а) если соли гидролизуются и по катиону, и по аниону обратимо, то химическое равновесие в реакциях гидролиза смещено вправо;

б) реакция среды при этом или нейтральная, или слабокислотная, или слабощелочная, что зависит от соотношения констант диссоциации образующегося основания и кислоты;

в) соли могут гидролизаться и по катиону, и по аниону необратимо, если хотя бы один из продуктов гидролиза уходит из сферы реакции.

IV. Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, не подвергаются гидролизу. К этому выводу мы пришли, очевидно, сами.

Рассмотрим «поведение» в растворе хлорида калия KCl.



Соль в водном растворе диссоциирует на ионы ($\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$), но при взаимодействии с водой слабый электролит образоваться не может. Среда раствора нейтральная ($\text{pH} = 7,0$), так как концентрации ионов H^+ и OH^- в растворе равны, как в чистой воде.

Другими примерами подобных солей могут быть галогениды, нитраты, перхлораты, сульфаты, хроматы и дихроматы щелочных металлов, галогениды (кроме фторидов), нитраты и перхлораты щелочноземельных металлов.

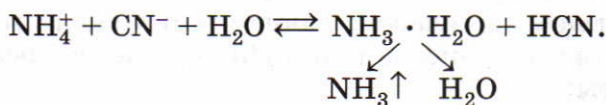
Обобщим информацию о гидролизе различных солей в таблице 15.

Следует также отметить, что реакции обратимого гидролиза полностью подчиняются принципу Ле Шателье. Поэтому гидролиз соли можно усилить (и даже сделать необратимым) следующими способами:

а) добавить воды (уменьшить концентрацию);

б) нагреть раствор, так как гидролиз является эндотермическим процессом (в противоположность экзотермической реакции нейтрализации);

в) связать один из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалить один из продуктов в газовую фазу; например, гидролиз цианида аммония NH_4CN будет значительно усиливаться за счет разложения гидрата аммиака с образованием аммиака NH_3 и воды:



Соли, не подвер- гающиеся гидролизу	Соли, подвергающиеся гидролизу		
	обратимо со смещением равновесия		необра- тимо
	влево	вправо	
←	\rightleftharpoons	\rightleftharpoons	\longrightarrow ↑, ↓
С + С	С + Сл	Сл + С	Сл + Сл
	<ul style="list-style-type: none"> • гидролиз по аниону; • среда раствора щелочная (рН > 7,0) 	<ul style="list-style-type: none"> • гидролиз по катиону; • среда раствора кислотная (рН < 7,0) 	<ul style="list-style-type: none"> • гидролиз по катиону и аниону; • среда раствора зависит от констант диссоциации образующихся при гидролизе основания и кислоты (нейтральная, слабощелочная, слабокислотная)
Условные обозначения:			
С	катион анион	сильных оснований кислот	↓ нерастворимое соединение
Сл	катион анион	слабых оснований кислот	↑ летучее соединение

Гидролиз можно подавить (значительно уменьшить количество подвергающейся гидролизу соли), действуя следующим образом:

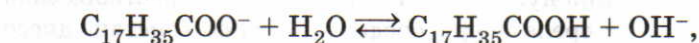
- увеличить концентрацию растворенного вещества;
- охладить раствор (для ослабления гидролиза растворы солей следует хранить концентрированными и при низких температурах);
- ввести в раствор один из продуктов гидролиза; например, подкислять раствор, если его среда в результате гидролиза кислотная, или подщелачивать, если щелочная.

Гидролиз солей имеет и практическое, и биологическое значение.

Еще в древности в качестве моющего средства использовали золу. В золе содержится карбонат калия K_2CO_3 , который в воде гидролизуется по аниону, водный раствор приобретает мылкость за счет образующихся при гидролизе ионов OH^- .

В настоящее время в быту мы используем мыло, стиральные порошки и другие моющие средства. Основной компонент мыла — это натриевые или калиевые соли высших жирных карбоновых кислот: стеараты, пальмитаты, которые гидролизуются.

Гидролиз стеарата натрия $C_{17}H_{35}COONa$ выражается следующим ионным уравнением:



т. е. раствор имеет слабощелочную среду.

В состав же стиральных порошков и других моющих средств специально вводят соли неорганических кислот (фосфаты, карбонаты), которые усиливают моющее действие за счет повышения pH среды.

Соли, создающие необходимую щелочную среду раствора, содержатся в фотографическом проявителе. Это карбонат натрия Na_2CO_3 , карбонат калия K_2CO_3 , бура $Na_2B_4O_7$ и другие соли, гидролизующиеся по аниону.

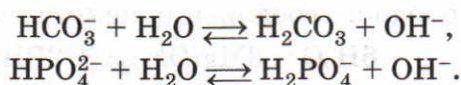
Если кислотность почвы недостаточная, у растений появляется болезнь — хлороз. Ее признаки — пожелтение или побеление листьев, отставание в росте и развитии. Если $pH_{\text{почвы}} > 7,5$, то в нее вносят удобрение сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, которое способствует повышению кислотности, благодаря гидролизу по катиону, проходящему в почве:



Неоценима биологическая роль гидролиза некоторых солей, входящих в состав нашего организма.

Например, в составе крови содержатся соли гидрокарбонат и гидрофосфат натрия. Их роль заключается в под-

держании определенной реакции среды. Это происходит за счет смещения равновесия процессов гидролиза*:



Если в крови избыток ионов H^+ , они связываются с гидроксид-ионами OH^- и равновесие смещается вправо. При избытке гидроксид-ионов OH^- равновесие смещается влево. Благодаря этому кислотность крови здорового человека колеблется незначительно.

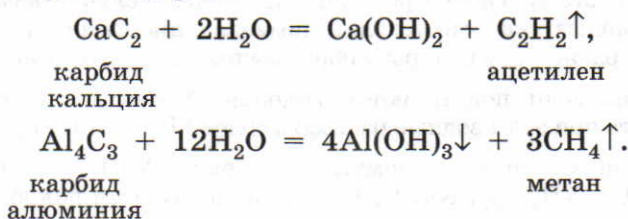
Другой пример: в составе слюны человека есть ионы HPO_4^{2-} . Благодаря им в полости рта поддерживается определенная среда ($\text{pH} = 7,0-7,5$).

Гидролиз других неорганических соединений

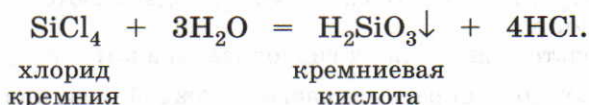
Многие вещества, являющиеся бинарными соединениями и не относящиеся к классу солей, не могут существовать в растворе вследствие протекания полного необратимого гидролиза.

Например:

1. Гидролиз карбидов металлов дает возможность получения углеводов:



2. Гидролиз галогенидов неметаллов приводит к образованию кислородсодержащей кислоты и галогеноводорода:



* Степень диссоциации анионов HCO_3^- , HPO_4^{2-} ничтожно мала, поэтому их диссоциация не изменяет типа среды, которая в растворах NaHCO_3 и Na_2HPO_4 щелочная.

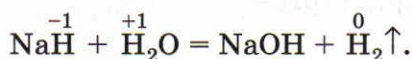
3. Фосфиды, нитриды некоторых металлов разлагаются водой до соответствующего основания и фосфина или аммиака (водородного соединения неметалла):



фосфид
магния

Обратите внимание, что во всех реакциях гидролиза степени окисления химических элементов не изменяются.

Окислительно-восстановительные реакции к реакциям гидролиза обычно не относят, хотя при этом и происходит взаимодействие вещества с водой:



гидрид
натрия

?

- 1 Выберите примеры органических веществ, подвергающихся гидролизу:

глюкоза, этанол, бромметан, метаналь, сахароза, метиловый эфир муравьиной кислоты, стеариновая кислота, 2-метилбутан.

Составьте уравнения реакций гидролиза; в случае обратимого гидролиза укажите условия, позволяющие сместить химическое равновесие в сторону образования продуктов реакции.

- 2 Какие соли подвергаются гидролизу? Какую среду могут иметь при этом водные растворы солей? Приведите примеры.

- 3 Какие из солей, формулы которых: Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4 , NH_4NO_3 , NiSO_4 , K_2CO_3 , подвергаются гидролизу по катиону?

Составьте уравнения их гидролиза, укажите среду.

- 4 Какие из солей, формулы которых: CaS , MgCl_2 , Na_2SO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, HCOOK , BaI_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, подвергаются гидролизу по аниону?

Составьте уравнения их гидролиза, укажите среду.

- 5 В какой цвет окрасится раствор каждой соли при добавлении лакмуса: SrCl_2 , Rb_2SiO_3 , BaBr_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, AlBr_3 , Li_2CO_3 , NaI , KNO_3 ?

Дайте объяснение с помощью уравнений реакций гидролиза.

- 6 Изменится ли окраска растворов следующих солей после добавления фенолфталеина: KI , $AlCl_3$, K_2SO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $NaCN$?
Напишите уравнения реакций гидролиза.
- 7 В раствор хлорида цинка поместили кусочек цинка, появились пузырьки газа. Что это за газ? Объясните процессы, происходящие в растворе.
- 8 Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону: $AlBr_3$, $FeCl_2$, $CoSO_4$, $(NH_4)_2SO_3$, KNO_2 ?
Составьте ионные уравнения их гидролиза.
- 9 К 50 г раствора карбоната натрия с массовой долей растворенного вещества 10,6% прилили избыток раствора сульфата алюминия. Какой газ выделился при этом? Каков его объем (н. у.)?
Ответ: 1,12 л.
- 10 Разместите соли в порядке возрастания кислотности среды их водных растворов: NH_4Cl , $NaNO_3$, $Na(CH_2ClCOO)$, $Na(CH_3COO)$, Na_2CO_3 . Дайте объяснение.
- 11 Добавление каких из приведенных ниже веществ к раствору хлорида железа (III) усилит гидролиз соли: HCl , $NaOH$, $ZnCl_2$, H_2O , Zn ? Дайте пояснения.
- 12 Предложите способы подавления гидролиза водного раствора сульфида калия.

Глава четвертая

Вещества и их свойства

§ 17 Классификация веществ

Самая простая классификация заключается в том, что все известные вещества делят на неорганические и органические.

К органическим веществам относят углеводороды и их производные. Все остальные вещества — неорганические.

Классификация неорганических веществ

Неорганические вещества по составу делят на простые и сложные.



Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента и подразделяются на металлы, неметаллы, благородные газы.

Сложные вещества состоят из атомов разных элементов, химически связанных друг с другом.

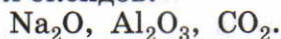
Сложные неорганические вещества по составу и свойствам распределяют по следующим важнейшим классам: оксиды, основания, кислоты, амфотерные гидроксиды, соли.



Оксиды — это сложные вещества, состоящие из двух химических элементов, один из которых — кислород в степени окисления -2 .

Общая формула оксидов: $\text{Э}_m\text{O}_n$, где m — число атомов элемента Э, а n — число атомов кислорода. Оксиды классифицируют на солеобразующие и несолеобразующие. Солеобразующие делятся на основные, амфотерные, кислотные, которым соответствуют основания, амфотерные гидроксиды, кислородсодержащие кислоты соответственно.

Примеры формул оксидов:



Основания — это сложные вещества, состоящие из атомов металла и одной или нескольких гидроксогрупп ($-\text{OH}$).

Общая формула оснований: $\text{M}^{+y}(\text{OH})_y$, где y — число гидроксогрупп, равное степени окисления металла M^{+y} (как правило, +1 и +2). Основания делят на растворимые (щелочи) и нерастворимые (см. также в § 21).

Примеры формул оснований:



Кислоты — это сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, и кислотных остатков.

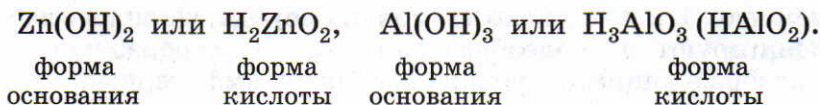
Общая формула кислот: H_xAc , где Ac — кислотный остаток (от англ. acid — кислота), x — число атомов водорода, равное заряду иона кислотного остатка (см. также § 20).

Примеры формул кислот:



Амфотерные гидроксиды — это сложные вещества, которые проявляют и свойства кислот, и свойства оснований. Поэтому формулы амфотерных гидроксидов можно записывать и в форме кислот, и в форме оснований (см. также § 22).

Например:



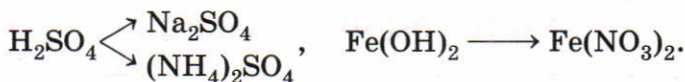
Соли — это сложные вещества, состоящие из катионов металла (иона аммония) и анионов кислотных остатков.

Такое определение относится к средним солям.



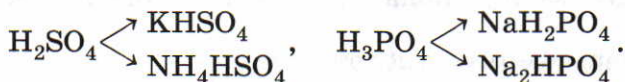
Средние соли — это продукты полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла (иона аммония) или полного замещения гидроксогрупп в молекуле основания кислотными остатками.

Например:



Кислые соли — это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла (иона аммония).

Например:

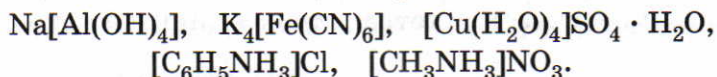


Основные соли — это продукты неполного замещения гидроксогрупп в многокислотных основаниях кислотными остатками.

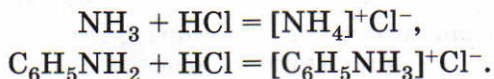
Например:



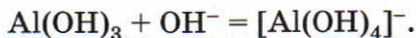
Помимо средних, кислых, основных солей, вы встречались с солями более сложного строения — комплексными:



В переводе с латинского *complexus* означает «сочетание». И действительно, очень многие комплексные соединения получают из двух или трех веществ, например:



Малорастворимый гидроксид алюминия под воздействием гидроксид-ионов OH^- переходит в раствор в виде иона $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$:



Комплексные соединения — весьма многочисленная группа веществ. Для объяснения их строения и свойств в 1863 г. швейцарский химик А. Вернер разработал координационную теорию, в основу которой легли представления о пространственном строении веществ (стереохимия) и теория электролитической диссоциации.

Согласно этой теории, комплексные, или, как их еще называют, координационные, соединения построены так: в центре находится атом или ион (он называется **комплексобразователем**), а вокруг него — атомы, молекулы или ионы, образовавшие с ним в основном ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. Они называются **лигандами**. Ими могут быть анионы кислот, некоторые молекулы небольшого размера (H_2O , NH_3 , CO), имеющие атомы с неподеленными электронными парами.

Общее число лигандов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется **координационным числом**. Известны комплексные соединения с координационными числами от 1 до 12 (чаще встречаются 4 и 6). Лиганды вместе с центральным атомом образуют **внутреннюю сферу** комплекса. При написании формул внутреннюю сферу заключают в квадратные скобки. Вокруг внутренней сферы образуется еще и **внешняя сфера** — из ионов, не связанных непосредственно с комплексобразователем. Внутренняя сфера участвует

в химических реакциях как один многоатомный ион, внешняя сфера — как обычные ионы.

Например, строение тетрагидроксоцинката натрия:



и уравнение его диссоциации:

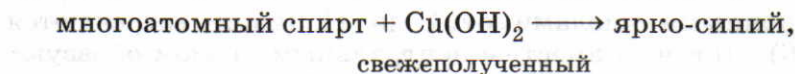


При изучении химии металлов побочных подгрупп вы встретитесь с примерами других комплексных соединений:

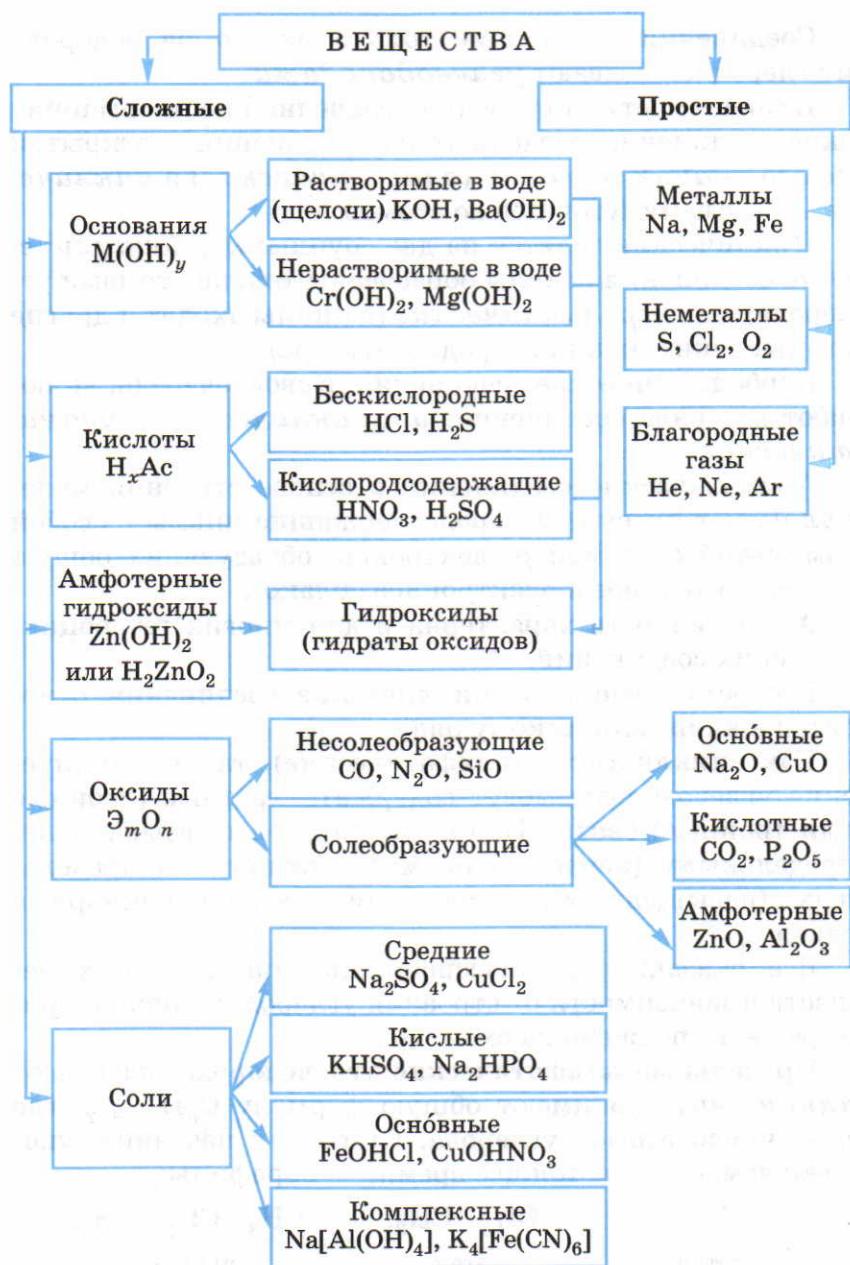
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$ гидроксид диамминмеди (I),
- $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ гидроксид тетраамминмеди (II),
- $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ гидроксид диамминсеребра,
- $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ гексагидроксохромат (III) натрия,
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (III) калия.

Комплексные соединения играют большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Почти все ферменты, многие гормоны, хлорофилл зеленых растений и гемоглобин крови животных, многие лекарства и другие биологически активные вещества представляют собой комплексные соединения.

В курсе органической химии вы познакомились с ярко окрашенными комплексными соединениями меди (II) и железа (III) при изучении качественных реакций:



Классификация неорганических веществ представлена на схеме 7.



Классификация органических веществ

Соединения, состоящие только из атомов водорода и углерода, называют **углеводородами**.

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяют на соединения с открытой цепью — **ациклические (алифатические)** и **циклические** — с замкнутой цепью атомов.

Циклические делятся на две группы: **карбоциклические** соединения (циклы образованы только атомами углерода) и **гетероциклические** (в циклы входят и другие атомы, такие, как кислород, азот, сера).

Карбоциклические соединения, в свою очередь, включают два ряда соединений: **алициклические** и **ароматические**.

Ароматические соединения в основе строения молекул имеют плоские углеродсодержащие циклы с особой замкнутой системой p -электронов, образующих общую π -систему (единое π -электронное облако).

Ароматичность характерна и для многих гетероциклических соединений.

Все остальные карбоциклические соединения относятся к алициклическому ряду.

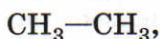
Как ациклические (алифатические), так и циклические углеводороды могут содержать кратные (двойные или тройные) связи. Такие углеводороды называют **непредельными (ненасыщенными)**, в отличие от **предельных (насыщенных)**, содержащих только одинарные связи.

Все сказанное о классификации органических веществ в зависимости от строения углеродной цепи с примерами изображено на схеме 8.

Предельные алифатические углеводороды называют **алканами**, они имеют общую формулу C_nH_{2n+2} , где n — число атомов углерода. Старое их название, употребляемое и в настоящее время, — **парафины**:



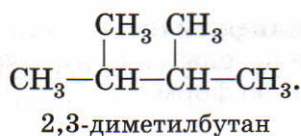
метан



этан



пропан

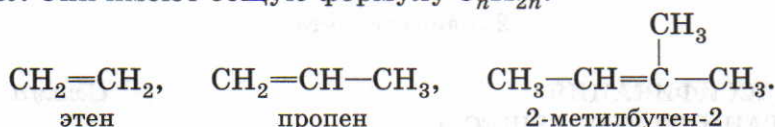


**КЛАССИФИКАЦИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
(ПО СТРОЕНИЮ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ МОЛЕКУЛ)**

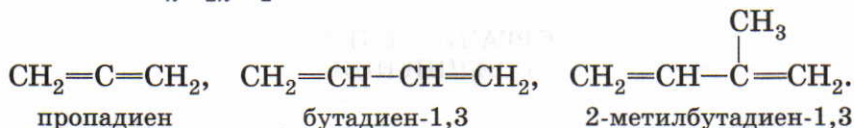
Схема 8



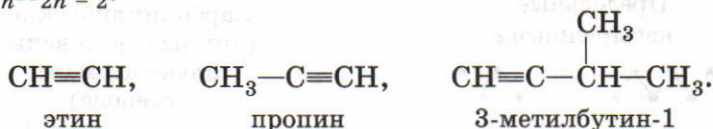
Непредельные алифатические углеводороды, содержащие одну двойную связь, получили название **алкены**. Они имеют общую формулу C_nH_{2n} :



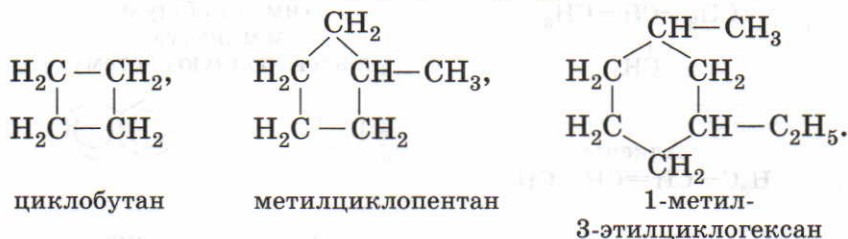
Непредельные алифатические углеводороды с двумя двойными связями называют **алкадиенами**. Их общая формула C_nH_{2n-2} :



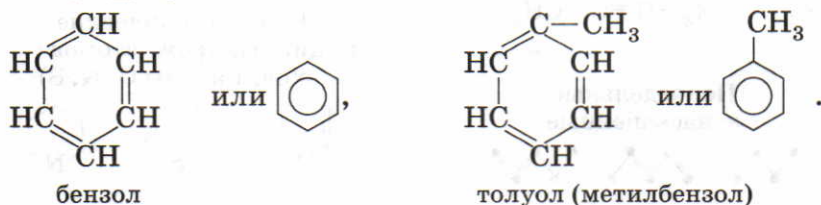
Непредельные алифатические углеводороды с одной тройной связью называют **алкинами**. Их общая формула C_nH_{2n-2} :



Предельные алициклические углеводороды — **циклоалканы**, их общая формула C_nH_{2n} :



Особая группа углеводородов, **ароматических**, или **аренов** (с замкнутой общей π -электронной системой), вам известна на примере углеводородов с общей формулой C_nH_{2n-6} :





Мы рассмотрели классификацию углеводородов (схема 9). Но если в их молекулах один или большее число атомов водорода заменить на другие атомы или группы атомов (галогены, гидроксильные группы, аминогруппы и др.), образуются **производные углеводородов**: галогенопроизводные, кислородсодержащие, азотсодержащие и другие органические соединения (табл. 16).

Вы, конечно, помните, что те атомы или группы атомов, которые определяют самые характерные свойства данного класса веществ, называются **функциональными группами**.

Углеводороды и их производные с одной и той же функциональной группой образуют гомологические ряды.



Гомологическим рядом называют ряд соединений (гомологов), принадлежащих к одному классу, но отличающихся друг от друга по составу на целое число групп $-\text{CH}_2-$ (гомологическую разность), имеющих сходное строение и, следовательно, сходные химические свойства.

Класс вещества		Функциональная группа	Общая формула	Состав соединений
Галогенопроизводные		$-\Gamma$ (F, Cl, Br, I)	$R-\Gamma$	$C_nH_{2n+1}\Gamma$
Кислородсодержащие*	Одноатомные спирты	$-\text{OH}$	$R-\text{OH}$	$C_nH_{2n+2}O$
	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C} \\ \text{H} \end{array}$	$C_nH_{2n}O$
	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R_1-\text{C} \\ \diagdown \\ R_2 \end{array}$	$C_nH_{2n}O$
	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$
	Простые эфиры	$-\text{O}-$	$R_1-\text{O}-R_2$	$C_nH_{2n+2}O$
	Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ R_1-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-R_2 \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$
Азотсодержащие	Амины (первичные)	$-\text{NH}_2$	$R-\text{NH}_2$	$C_nH_{2n+3}N$
	Нитросоединения	$-\text{NO}_2$	$R-\text{NO}_2$	$C_nH_{2n+1}\text{NO}_2$
	Аминокислоты	$\begin{array}{c} -\text{NH}_2 \\ -\text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ R \end{array}$	$C_nH_{2n+1}\text{NO}_2$

* К кислородсодержащим органическим веществам относят и углеводы.

Сходство химических свойств гомологов значительно упрощает изучение органических соединений.

Галогенопроизводные углеводов можно рассматривать как продукты замещения в углеводородах одного или нескольких атомов водорода атомами галогенов. В соответствии с этим могут существовать предельные и непредельные моно-, ди-, три- (в общем случае поли-) галогенопроизводные.

Общая формула моногалогенопроизводных предельных углеводов:

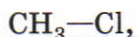


а состав выражается формулой

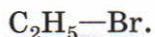


где R — предельный углеводородный радикал, алкил (это обозначение используется и далее при рассмотрении других классов органических веществ), Г — атом галогена (F, Cl, Br, I).

Например:



хлорметан



бромэтан

Приведем один пример дигалогенопроизводного:



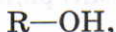
1,2-дибромэтан

К кислородсодержащим органическим веществам относят спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры.

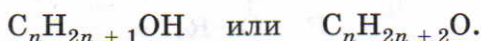
Спирты — производные углеводов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

Спирты называют одноатомными, если они имеют одну гидроксильную группу, и предельными, если они — производные алканов.

Общая формула предельных одноатомных спиртов:



а их состав выражается общей формулой



Например:



метанол

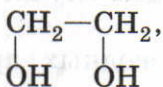
(метилловый спирт)



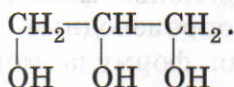
этанола

(этиловый спирт)

Вам известны примеры многоатомных спиртов, они имеют несколько гидроксильных групп:



двухатомный спирт
(этиленгликоль)



трехатомный спирт
(глицерин)

Фенолы — производные ароматических углеводородов (ряда бензола), в котором один или несколько атомов водорода в бензольном кольце замещены на гидроксильные группы.

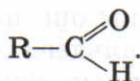
Вы знакомились с этим классом веществ на примере простейшего представителя с формулой $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ или



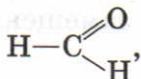
—OH, который называют фенолом.

Альдегиды и кетоны — производные углеводородов, содержащие карбонильную группу атомов $\text{—C}=\text{O}$ (карбонил).

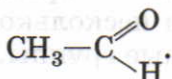
В молекулах альдегидов карбонил соединен с атомом водорода и углеводородным радикалом, общая формула альдегидов:



Например:

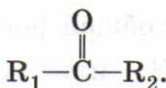


метаналь
(муравьиный альдегид)

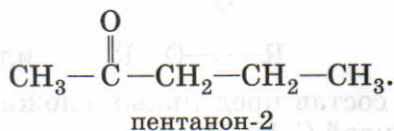
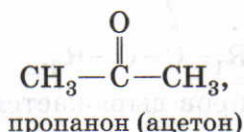


этаналь
(уксусный альдегид)

В случае кетонов карбонильная группа связана с двумя (в общем случае разными) радикалами, общая формула кетонов:



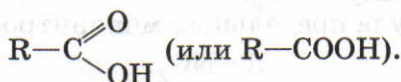
Например:



Состав предельных альдегидов и кетонов выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

Карбоновые кислоты — производные углеводородов, содержащие карбоксильные группы $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ (или $-\text{COOH}$).

Если в молекуле кислоты одна карбоксильная группа, то карбоновая кислота является одноосновной. Общая формула предельных одноосновных карбоновых кислот:



Их состав выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Например:



метановая
(муравьиная) кислота

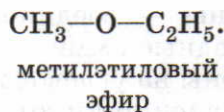
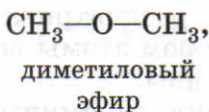


этановая
(уксусная) кислота

Простые эфиры представляют собой органические вещества, содержащие два углеводородных радикала, соединенные атомом кислорода: $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ или $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$.

Радикалы могут быть одинаковыми или разными. Состав простых эфиров выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$.

Например:



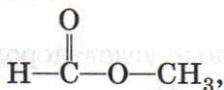
Сложные эфиры — соединения, образованные замещением атома водорода карбоксильной группы в карбоновых кислотах на углеводородный радикал.

Общая формула сложных эфиров:

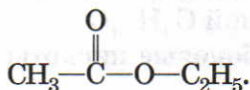


а состав предельных сложных эфиров выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$.

Например:



метилвый эфир
муравьиной кислоты

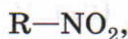


этиловый эфир
уксусной кислоты

Из азотсодержащих органических веществ вы знаете нитросоединения, амины и аминокислоты.

Нитросоединения — производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппу $-\text{NO}_2$.

Общая формула предельных моонитросоединений:



а состав выражается общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$.

Например:

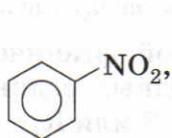


нитроэтан

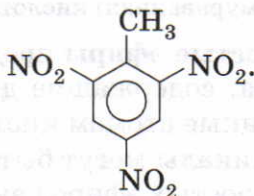


1-нитропропан

Вы встречались и с нитропроизводными аренов:



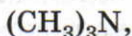
нитробензол



2,4,6-тринитротолуол

Амины — соединения, которые рассматривают как производные аммиака (NH_3), в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы.

В зависимости от природы радикала амины могут быть *алифатическими*, например:



триметиламин

и ароматическими, например:



фениламин (анилин)

В зависимости от числа замещенных на радикалы атомов водорода различают:

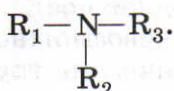
- *первичные амины* с общей формулой:



- *вторичные* — с общей формулой:



- *третичные* — с общей формулой:

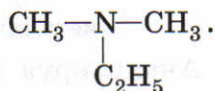
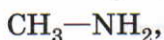


В частном случае у вторичных, а также третичных аминов радикалы могут быть и одинаковыми.

Первичные амины можно также рассматривать как производные углеводородов (алканов), в которых один атом водорода замещен на аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Состав предельных аминов выражается формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$.

Например:



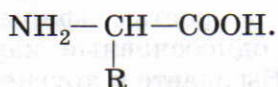
аминометан, метиламин
(первичный амин)

метилэтиламин
(вторичный амин)

диметилэтиламин
(третичный амин)

Аминокислоты содержат две функциональные группы, соединенные с углеводородным радикалом, — аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксил $-\text{COOH}$.

Общая формула α -аминокислот (они наиболее важны для построения белков, из которых состоят живые организмы):



Состав предельных аминокислот, содержащих одну аминогруппу и один карбоксил, выражается формулой $C_nH_{2n+1}NO_2$.

Например:



аминоуксусная кислота
(глицин)



2-аминопропановая кислота
(аланин)

Известны и другие важные органические соединения, которые имеют несколько разных или одинаковых функциональных групп, длинные линейные цепи, связанные с бензольными кольцами. В таких случаях строгое определение принадлежности вещества к какому-то определенному классу невозможно. Эти соединения часто выделяют в специфические группы веществ: углеводы, белки, нуклеиновые кислоты, антибиотики, алкалоиды и др.

В настоящее время известно также много соединений, которые можно отнести и к органическим, и к неорганическим. Их называют элементоорганическими соединениями.

Некоторые из них можно рассматривать как производные углеводородов.

Например:



метиллитий



метан

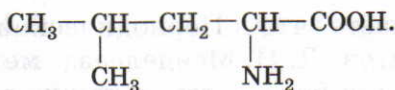
Анализируя представленные в этом параграфе примеры органических веществ, вы вспомните, что существуют соединения, имеющие одинаковую *молекулярную формулу*, выражающую состав веществ. И конечно, вспомните очень важное понятие химии — **изомерию**.

Явление **изомерии** состоит в том, что могут существовать несколько разных по свойствам веществ, имеющих одинаковый состав молекул, но разное строение. Эти вещества называют **изомерами**.

В нашем случае это *межклассовые изомеры*: циклоалканы и алкены, алкадиены и алкины, предельные одноатомные спирты и простые эфиры, альдегиды и кетоны, предельные одноосновные карбоновые кислоты и сложные эфиры. Вы знаете и другие виды изомерии.

?

- 1 Назовите общие классы неорганических и органических соединений.
- 2 Запишите структурные формулы изомеров состава $C_4H_{10}O$. Дайте их названия, назовите классы веществ, к которым они относятся.
- 3 Какие вы знаете вещества с двойственной функцией? Приведите примеры таких веществ и подтвердите такую двойственность свойств уравнениями соответствующих реакций.
- 4 Запишите структурные формулы не менее трех гомологов и не менее трех изомеров вещества с формулой:



Всем веществам дайте названия. К какому классу веществ вы их отнесете?

- 5 Определите плотность по водороду газовой смеси, состоящей из 12 л этана и 3 л этилена.
Ответ: 14,8.
- 6 Для сжигания 0,88 г спирта потребовалось 1,68 л кислорода и было получено 1,12 л углекислого газа (н. у.) и 1,08 г воды. Найдите молекулярную формулу спирта.
- 7 Выведите молекулярную формулу вещества, содержащего 58,5% углерода, 4,1% водорода, 11,4% азота и 26% кислорода. Относительная молекулярная масса этого вещества равна 123.
- 8 Назовите изомерные гомологические ряды, состав веществ в которых отвечает общим формулам C_nH_{2n} и C_nH_{2n-2} .

§ 18

Металлы

Химические элементы — металлы

Вам известно, что большинство химических элементов относят к металлам — 92 из 114 известных химических элементов.

Характерное свойство элементов-металлов — способность отдавать электроны внешнего (а некоторые — и предвнешнего) электронного слоя и превращаться в

положительные ионы. Это свойство атомов металлов, как вы знаете, определяется тем, что они имеют сравнительно большие радиусы и малое число электронов (в основном от 1 до 3) на внешнем электронном слое.

Исключение составляют лишь 6 металлов: атомы германия Ge, олова Sn, свинца Pb на внешнем слое имеют 4 электрона, атомы сурьмы Sb, висмута Bi — 5, атомы полония Po — 6.

Для атомов металлов характерны небольшие значения электроотрицательности и исключительно восстановительные свойства, т. е. способность отдавать электроны.

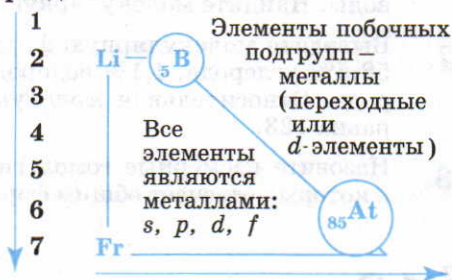
Вы уже знаете, что в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева металлы находятся ниже диагонали бор—астат, а также выше нее в побочных подгруппах. В периодах и главных подгруппах действуют известные вам закономерности в изменении металлических, а значит, восстановительных свойств атомов элементов (рис. 37).

В главной подгруппе:

- число электронов на внешнем слое *не изменяется*;
- радиус атома *увеличивается*;
- электроотрицательность *уменьшается*;
- восстановительные свойства *усиливаются*;
- металлические свойства *усиливаются*

**Группа
Период**

I II III IV V VI VII VIII



В периоде:

- заряды ядер атомов *увеличиваются*;
- радиусы атомов *уменьшаются*;
- число электронов на внешнем слое *увеличивается*;
- электроотрицательность *увеличивается*;
- восстановительные свойства *ослабевают*;
- металлические свойства *ослабевают*

Рис. 37. Положение химических элементов-металлов в Периодической системе, изменение их свойств

Химические элементы, расположенные вблизи диагонали бор—астат (Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственными свойствами: в одних своих соединениях ведут себя как металлы, в других — проявляют свойства неметалла. Природа германия и сурьмы настолько противоречива, что нередко их называют неметаллами.

В побочных подгруппах восстановительные свойства металлов с увеличением порядкового номера чаще всего уменьшаются. Сравните активность известных вам металлов I группы побочной подгруппы: Cu, Ag, Au; II группы побочной подгруппы: Zn, Cd, Hg — и вы убедитесь в этом сами.

Это можно объяснить тем, что на прочность связи валентных электронов с ядром у атомов этих металлов в большей степени влияет величина заряда ядра, а не радиус атома. Величина заряда ядра значительно увеличивается, притяжение электронов к ядру усиливается. Радиус атома при этом хотя и увеличивается, но не столь значительно, как у металлов главных подгрупп.

Простые вещества, образованные химическими элементами — металлами, и сложные металлсодержащие вещества играют важнейшую роль в минеральной и органической «жизни» Земли. Достаточно вспомнить, что атомы (ионы) элементов-металлов являются составной частью соединений, определяющих обмен веществ в организме человека, животных, растений. Например, в крови человека найдено 76 элементов, и из них только 14 не являются металлами. В организме человека некоторые элементы-металлы (кальций, калий, натрий, магний) присутствуют в большом количестве, т. е. являются *макроэлементами*. А такие металлы, как хром, марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, присутствуют в небольших количествах, т. е. это *микроэлементы*. Если вес человека 70 кг, то в его организме содержится (в граммах): кальция — 1700, калия — 250, натрия — 70, магния — 42, железа — 5, цинка — 3. Все металлы чрезвычайно важны, проблемы со здоровьем возникают и при их недостатке, и при избытке.

Например, ионы натрия регулируют содержание воды в организме, передачу нервного импульса. Их недостаток приводит к головной боли, слабости, слабой памяти, потере аппетита, а избыток — к повышению артериаль-

ного давления, гипертонии, заболеваниям сердца. Специалисты по питанию рекомендуют потреблять в день не более 5 г (1 чайная ложка) поваренной соли (NaCl) на взрослого человека. О влиянии металлов на состояние животных и растений можно узнать из таблицы 17.

ВЛИЯНИЕ НЕДОСТАТКА И ИЗБЫТКА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА СОСТОЯНИЕ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ *Таблица 17*

Металл	Содержание металла (иона) в организме	
	Недостаток	Избыток
Литий	—	Развитие особых форм растений
Натрий	У животных — мышечные боли, слабость. У растений — торможение образования хлорофилла	У человека — гипертония. У растений — развитие галофитных форм*
Магний	У растений — мраморность листьев. У животных — травяная тетания**	У человека возможно отравление магнием (паралич дыхания)
Кальций	У животных — остеопороз***	Антагонист магния, применяют при отравлении магнием
Алюминий	—	Развитие особых форм растений. У человека — снижение умственных способностей, невриты
Марганец	У растений — хлороз. У птиц — нарушения развития крыльев	Нарушения развития растений. В высоких степенях окисления сильно токсичен

* Приспособленность к обитанию в условиях высокой солености.

** От греч. *tétanos* — оцепенение, судорога.

*** Костное заболевание.

Металл	Содержание металла (иона) в организме	
	Недостаток	Избыток
Железо	У растений — хлороз, замедление образования хлорофилла. У животных — анемические явления	В больших количествах токсично для животных и растений
Медь	У животных — анемия	В повышенной концентрации токсична для животных и растений
Кобальт	У животных — анемия (при содержании ниже $2 \cdot 10^{-6}\%$)	В повышенной концентрации токсична для животных и растений
Цинк	Заболевания растений	Токсичен для животных и растений
Молибден	Заболевания бобовых растений	При избытке в почвах — заболевания скота

Простые вещества — металлы

С развитием производства металлов (простых веществ) и сплавов связано возникновение цивилизации (бронзовый век, железный век).

Начавшаяся примерно 100 лет назад научно-техническая революция, затронувшая и промышленность, и социальную сферу, также тесно связана с производством металлов. На основе вольфрама, молибдена, титана и других металлов начали создавать коррозионностойкие, сверхтвердые, тугоплавкие сплавы, применение которых сильно расширило возможности машиностроения. В ядерной и космической технике из сплавов вольфрама и рения делают детали, работающие при температурах до 3000°C , в медицине используют хирургические инструменты из сплавов тантала и платины, уникальной керамики на основе оксидов титана и циркония.



Рис. 38. Основная достопримечательность Парижа — Эйфелева башня сделана из стали (сплава железа с углеродом)

И конечно же мы не должны забывать, что большинство сплавов содержат давно известный металл железо (рис. 38), а основу многих легких сплавов составляют сравнительно «молодые» металлы — алюминий и магний.

Сверхновыми стали композиционные материалы, представляющие, например, полимер или керамику, которые внутри (как бетон железными прутьями) упрочнены металлическими волокнами из вольфрама, молибдена, стали и других металлов и сплавов, — все зависит

от поставленной цели, необходимых для ее достижения свойств материала.

Вы уже имеете представление о природе химической связи в кристаллах металлов. Напомним на примере одного из них — натрия, как она образуется.

На рисунке 39 изображена схема кристаллической решетки металла натрия. В ней каждый атом натрия окружен восемью соседними. У атомов натрия, как и у всех металлов, имеется много свободных валентных орбиталей

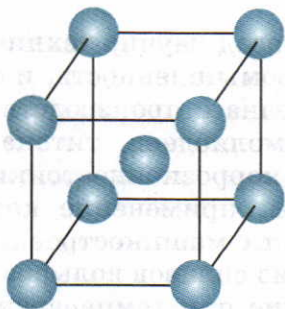


Рис. 39. Кристаллическая решетка натрия

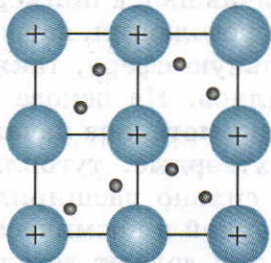


Рис. 40. Металлическая кристаллическая решетка

лей и мало валентных электронов. Электронная формула атома натрия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^0 3d^0$, где $3s$, $3p$, $3d$ — валентные орбитали.

Единственный валентный электрон атома натрия $3s^1$ может занимать любую из девяти свободных орбиталей — $3s$ (одна), $3p$ (три) и $3d$ (пять), ведь они не очень отличаются по уровню энергии. При сближении атомов, когда образуется кристаллическая решетка, валентные орбитали соседних атомов перекрываются, благодаря чему электроны свободно перемещаются с одной орбитали на другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла.

Такой тип химической связи называют **металлической**. Металлическую связь образуют элементы, атомы которых на внешнем слое имеют мало валентных электронов по сравнению с большим числом внешних энергетически близких орбиталей. Их валентные электроны слабо удерживаются в атоме. Электроны, осуществляющие связь, обобществлены и перемещаются по всей кристаллической решетке в целом нейтрального металла.

Веществам с металлической связью присущи металлические кристаллические решетки, которые обычно изображают схематически так, как показано на рисунке 40. В узлах находятся катионы и атомы металлов. Обобществленные электроны электростатически притягивают катионы металлов, расположенные в узлах кристаллической решетки, обеспечивая ее стабильность и прочность (обобществленные электроны изображены в виде черных маленьких шариков).



Металлическая связь — это связь в металлах и сплавах между катионами металлов, расположенными в узлах кристаллической решетки, которая осуществляется обобществленными валентными электронами.

Некоторые металлы кристаллизуются в двух или более кристаллических формах. Это свойство веществ — существовать в нескольких кристаллических модификациях — называют **полиморфизмом**. Полиморфизм

для простых веществ вам известен под названием **аллотропия**.

Например, железо имеет четыре кристаллические модификации (α , β , γ , δ), каждая из которых устойчива в определенных температурных интервалах. Из них только α -железо, устойчивое до 768°C , обладает способностью намагничиваться и сохранять это состояние.

Олово имеет две кристаллические модификации:

- α — устойчива ниже $13,2^\circ\text{C}$ ($\rho = 5,75 \text{ г/см}^3$). Это серое олово. Оно имеет кристаллическую решетку типа алмаза (атомную);

- β — устойчива выше $13,2^\circ\text{C}$ ($\rho = 6,55 \text{ г/см}^3$). Это белое олово.

Белое олово — серебристо-белый, очень мягкий металл. При охлаждении ниже $13,2^\circ\text{C}$ он рассыпается в серый порошок, так как при переходе $\beta \rightarrow \alpha$ значительно увеличивается его удельный объем. Это явление получило название оловянной чумы.

Конечно, особый вид химической связи и тип кристаллической решетки металлов должны определять и объяснять их физические свойства.

Каковы же они? Это металлический блеск, пластичность, высокая электрическая проводимость и теплопроводность, рост электрического сопротивления при повышении температуры, а также такие практически значимые свойства, как плотность, температуры плавления и кипения, твердость, магнитные свойства.

Давайте попробуем объяснить причины, определяющие основные физические свойства металлов.

Почему металлы пластичны?

Механическое воздействие на кристалл с металлической кристаллической решеткой вызывает смещение слоев ион-атомов относительно друг друга, а так как электроны перемещаются по всему кристаллу, разрыв связей не происходит, поэтому для металлов характерна большая пластичность.

Аналогичное воздействие на твердое вещество с ковалентными связями (атомной кристаллической решеткой) приводит к разрыву ковалентных связей. Разрыв связей в ионной решетке приводит к взаимному отталки-

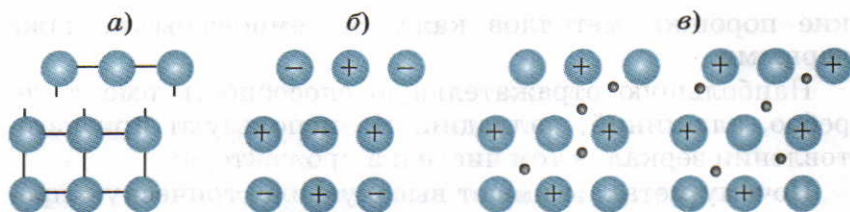


Рис. 41. Смещение слоев в атомной (а), ионной (б) и металлической (в) кристаллических решетках при механическом воздействии на твердые тела

ванию одноименно заряженных ионов (рис. 41). Поэтому вещества с атомными и ионными кристаллическими решетками хрупкие.

Наиболее пластичные металлы — это золото, серебро, медь, олово, свинец, цинк. Они легко вытягиваются в проволоку, поддаются ковке, прессованию, прокатыванию в листы. Например, из золота можно изготовить золотую фольгу толщиной 0,003 мм, а из 0,5 г этого металла можно вытянуть нить длиной 1 км.

Даже ртуть, которая, как вы знаете, при комнатной температуре жидкая, при низких температурах в твердом состоянии становится ковкой, как свинец. Не обладают пластичностью лишь висмут и марганец, они хрупкие.

Почему металлы имеют характерный блеск, а также непрозрачны?

Электроны, заполняющие межатомное пространство, отражают световые лучи (а не пропускают, как стекло), причем большинство металлов в равной степени рассеивают все лучи видимой части спектра. Поэтому они имеют серебристо-белый или серый цвет. Стронций, золото и медь в большей степени поглощают короткие волны (близкие к фиолетовому цвету) и отражают длинные волны светового спектра, поэтому имеют соответственно светло-желтый, желтый и «медный» цвета.

Хотя на практике, вы знаете, металл не всегда нам кажется «светлым телом». Во-первых, его поверхность может окисляться и терять блеск. Поэтому самородная медь выглядит зеленоватым камнем. А во-вторых, и чистый металл может не блестеть. Очень тонкие листки серебра и золота имеют голубовато-зеленый цвет. А мел-

кие порошки металлов кажутся темно-серыми, даже черными.

Наибольшую отражательную способность имеют серебро, алюминий, палладий. Их используют при изготовлении зеркал, в том числе и в прожекторах.

Почему металлы имеют высокую электрическую проводимость и теплопроводны?

Хаотически движущиеся электроны в металле под воздействием приложенного электрического напряжения приобретают направленное движение, т. е. металлы проводят электрический ток. При повышении температуры металла возрастают амплитуды колебаний находящихся в узлах кристаллической решетки атомов и ионов. Это затрудняет перемещение электронов, электрическая проводимость металла падает. При низких температурах колебательное движение, наоборот, сильно уменьшается и электрическая проводимость металлов резко возрастает. Вблизи абсолютного нуля сопротивление у металлов практически отсутствует, у большинства металлов появляется сверхпроводимость.

Следует отметить, что неметаллы, обладающие электрической проводимостью (например, графит), при низких температурах, наоборот, не проводят электрический ток из-за отсутствия свободных электронов. И только с повышением температуры и разрушением некоторых ковалентных связей их электрическая проводимость начинает возрастать.

Наибольшую электрическую проводимость имеют серебро, медь, а также золото, алюминий, наименьшую — марганец, свинец, ртуть.

Чаще всего с той же закономерностью, как и электрическая проводимость, изменяется теплопроводность металлов.

Она обусловлена большой подвижностью свободных электронов, которые, сталкиваясь с колеблющимися ионами и атомами, обмениваются с ними энергией. Поэтому происходит выравнивание температуры по всему куску металла.

Механическая прочность, плотность, температура плавления у металлов очень сильно отличаются. Причем с увеличением числа электронов, связывающих ион-ато-

мы, и уменьшением межатомного расстояния в кристаллах показатели этих свойств возрастают.

Так, щелочные металлы (Li, K, Na, Rb, Cs), атомы которых имеют один валентный электрон, мягкие (режутся ножом), с небольшой плотностью (литий — самый легкий металл с $\rho = 0,53 \text{ г/см}^3$) и плавятся при невысоких температурах (например, температура плавления цезия 29°C). Единственный металл, жидкий при обычных условиях, — ртуть — имеет температуру плавления, равную $-38,9^\circ\text{C}$.

Кальций, имеющий два электрона на внешнем энергетическом уровне атомов, гораздо более тверд и плавится при более высокой температуре (842°C).

Еще более прочной является кристаллическая решетка, образованная атомами скандия, которые имеют три валентных электрона.

Но самые прочные кристаллические решетки, большие плотности и температуры плавления наблюдаются у металлов побочных подгрупп V, VI, VII, VIII групп. Это объясняется тем, что для металлов побочных подгрупп, имеющих неспаренные валентные электроны на d -подуровне, характерно образование очень прочных ковалентных связей между атомами, помимо металлической, осуществляемой электронами внешнего слоя с s -орбиталей.

Вспомните, что самый тяжелый металл — это осмий Os с $\rho = 22,5 \text{ г/см}^3$ (компонент сверхтвердых и износостойких сплавов), самый тугоплавкий металл — это вольфрам с $t_{\text{пл}} = 3420^\circ\text{C}$ (применяется для изготовления нитей накаливания ламп), самый твердый металл — это хром Cr (царапает стекло). Они входят в состав материалов, из которых изготавливают металлорежущий инструмент, тормозные колодки тяжелых машин и др.

Металлы по-разному взаимодействуют с магнитным полем. Такие металлы, как железо, кобальт, никель и гадолиний, выделяются своей способностью сильно намагничиваться и долго сохранять состояние намагниченности. Их называют **ферромагнетиками**. Большинство металлов (щелочные и щелочноземельные металлы и значительная часть переходных металлов) слабо намагничиваются и не сохраняют это состояние вне магнитного поля — это **парамагнетики**. Металлы, вытал-

киваемые магнитным полем, — **диамагнетики** (медь, серебро, золото, висмут).

Напомним, что при рассмотрении электронного строения металлов мы подразделили металлы на металлы главных подгрупп (*s*- и *p*-элементы) и металлы побочных подгрупп (переходные *d*- и *f*-элементы).

В технике принято классифицировать металлы по различным физическим свойствам:

а) *плотности* — легкие ($\rho < 5 \text{ г/см}^3$) и тяжелые (все остальные);

б) *температуре плавления* — легкоплавкие и тугоплавкие.

Принято железо и его сплавы считать черными металлами, а все остальные — цветными.

Существуют классификации металлов по химическим свойствам.

Металлы с низкой химической активностью называют **благородными** (серебро, золото, платина и ее аналоги — осмий, иридий, рутений, палладий, родий).

По близости химических свойств выделяют **щелочные** (металлы I группы главной подгруппы), **щелочно-земельные** (кальций, стронций, барий, радий), а также **редкоземельные** металлы (скандий, иттрий, лантан и лантаноиды, актиний и актиноиды).

Общие химические свойства металлов

Атомы металлов сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы, т. е. окисляются. В этом, как вам известно, заключается главное общее свойство и атомов, и простых веществ — металлов.

Металлы в химических реакциях всегда **восстановители**. Восстановительная способность атомов простых веществ — металлов, образованных химическими элементами одного периода или одной главной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева, изменяется закономерно (см. рис. 37).

Восстановительную активность металла в химических реакциях, которые протекают в водных растворах, отра-

жает его положение в *электрохимическом ряду напряжений металлов*.

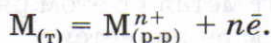
Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Cu Hg Ag Pt Au
 $-\bar{e}$ $\xrightarrow{\text{Уменьшение восстановительных свойств}}$

Li⁺ K⁺ Ba²⁺ Sr²⁺ Ca²⁺ Na⁺ Mg²⁺ Al³⁺ Mn²⁺ Zn²⁺ Cr³⁺ Fe²⁺ Cd²⁺ Co²⁺ Ni²⁺
 Sn²⁺ Pb²⁺ (2H⁺) Cu²⁺ Hg₂²⁺ Ag⁺ Pt²⁺ Au³⁺
 $+\bar{e}$ $\xrightarrow{\text{Усиление окислительных свойств}^*}$

Более точное название этого ряда — *ряд стандартных электродных потенциалов металлов*.

Что такое электродный потенциал? Каким образом составлен названный ряд? Как этим рядом пользоваться?

При погружении любого металла в раствор электролита на границе металл—раствор устанавливается равновесие:



В металле появляется избыток электронов, а раствор на границе заряжается положительно. Таким образом образуется двойной электрический слой и возникает разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*. Электродный потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры.

Абсолютное значение электродного потенциала непосредственно измерить нельзя. Вместе с тем не представляет труда измерение разности электродных потенциалов, которая возникает в системе, состоящей из двух пар металл—раствор. Условились определять электродные потенциалы металлов по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят за нуль. Такой электрод состоит из специально приготовленной платиновой пластинки, которая погружена в раствор серной кислоты с концентрацией ионов водорода, равной 1 моль/л, и омывается струей газообразного водорода под давлением в 101,325 кПа при 25 °С.

* Нижнюю строчку ряда следует рассматривать как продолжение предыдущей.

Если пластинку любого металла, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, соединить со стандартным водородным электродом, то получится электрическая цепь (гальванический элемент), электродвижущую силу (ЭДС) которой легко измерить. Эту ЭДС и называют **стандартным электродным потенциалом** (E°). Например: $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,67 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В}$.

Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраических величин их стандартных электродных потенциалов, образуют хорошо известный вам электрохимический ряд напряжений металлов.

На основании этого ряда напряжений можно сделать следующие важные заключения о химической активности металлов в реакциях, протекающих в водных растворах при стандартных условиях ($t = 25^\circ \text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$):

1. Чем левее стоит металл в этом ряду, тем более сильным восстановителем он является.
2. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из солей в растворе те металлы, которые в ряду напряжений стоят после него (правее).
3. Металлы, находящиеся в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из кислот в растворе.
4. Металлы, являющиеся самыми сильными восстановителями (щелочные и щелочноземельные), в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

Восстановительная активность металла, определенная по электрохимическому ряду, не всегда соответствует положению его в Периодической системе. Это объясняется тем, что при определении положения металла в ряду напряжений учитывают не только энергию отрыва электронов от отдельных атомов, но и энергию, затрачиваемую на разрушение кристаллической решетки, а также энергию, выделяющуюся при гидратации ионов.

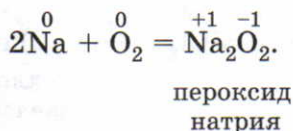
Например, литий более активен в водных растворах, чем натрий (хотя по положению в Периодической системе Na — более активный металл). Дело в том, что энергия гидратации ионов Li^+ значительно больше, чем энергия гидратации ионов Na^+ , поэтому первый процесс является энергетически более выгодным.

Рассмотрев общие положения, характеризующие восстановительные свойства металлов, перейдем к конкретным химическим реакциям.

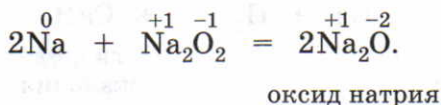
Взаимодействие с простыми веществами — неметаллами

1. С кислородом большинство металлов образуют оксиды — основные и амфотерные. Кислотные оксиды переходных металлов, например оксид хрома (VI) CrO_3 или оксид марганца (VII) Mn_2O_7 , не образуются при прямом окислении металла кислородом. Их получают косвенным путем.

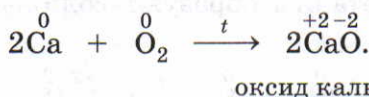
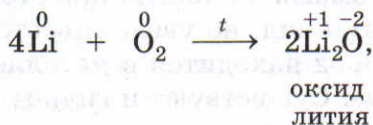
Щелочные металлы натрий и калий активно реагируют с кислородом воздуха, образуя пероксиды, например:



Оксид натрия получают косвенным путем, при прокаливании пероксидов с соответствующими металлами, например:

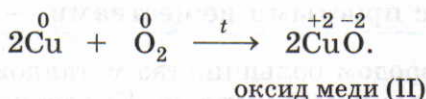
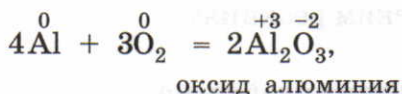


Литий и щелочноземельные металлы взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя основные оксиды, например:

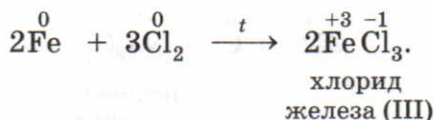
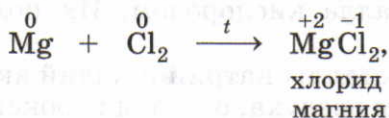


Другие металлы, кроме золота и платиновых металлов, которые не окисляются кислородом воздуха,

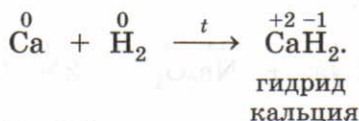
взаимодействуют с ним менее активно или при нагревании:



2. С галогенами металлы образуют соли галогеноводородных кислот, например:

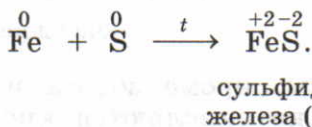


3. С водородом самые активные металлы образуют гидриды — ионные солеподобные вещества, в которых водород имеет степень окисления -1 , например:

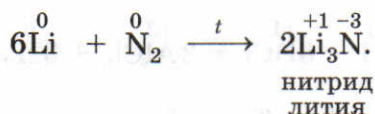


Многие переходные металлы образуют с водородом гидриды особого типа — происходит как бы растворение или внедрение водорода в кристаллическую решетку металлов между атомами и ионами, при этом металл сохраняет свой внешний вид, но увеличивается в объеме. Поглощенный водород находится в металле, по-видимому, в атомарном виде. Существуют и гидриды металлов промежуточного характера.

4. С серой металлы образуют соли — сульфиды, например:

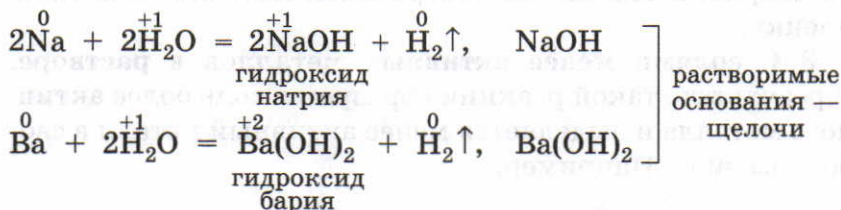


5. С азотом металлы реагируют несколько труднее, так как химическая связь в молекуле азота N_2 очень прочна, при этом образуются нитриды. При обычной температуре взаимодействует с азотом только литий:

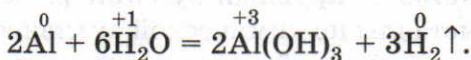


Взаимодействие со сложными веществами

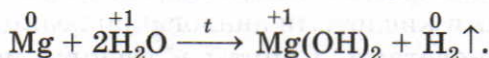
1. С водой. Щелочные и щелочноземельные металлы при обычных условиях вытесняют водород из воды и образуют растворимые основания — щелочи, например:



Другие металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, тоже могут при определенных условиях вытеснять водород из воды. Алюминий взаимодействует с водой, только если удалить с его поверхности оксидную пленку:

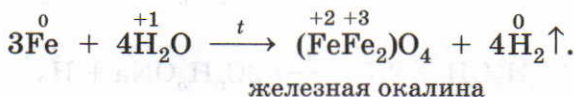


Магний взаимодействует с водой только при кипячении, при этом также выделяется водород:

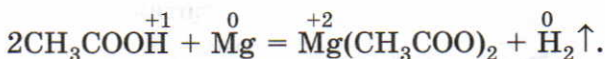
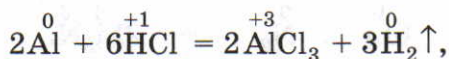


Если горящий магний внести в воду, то горение продолжается, так как горит водород.

Железо взаимодействует с водой только в раскаленном виде:

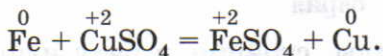


2. С кислотами в растворе (HCl , $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})}$, CH_3COOH и др., кроме HNO_3) с образованием соли и водорода взаимодействуют металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода. Например:



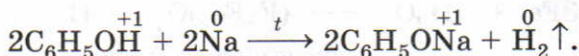
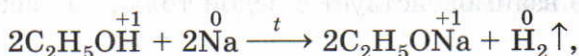
Свинец (и некоторые другие металлы), несмотря на его положение в ряду напряжений (слева от водорода), почти не растворяется в разбавленной серной кислоте, так как образующийся сульфат свинца (II) нерастворим и создает на поверхности металла защитную пленку.

3. С солями менее активных металлов в растворе. В результате такой реакции образуется соль более активного металла и выделяется менее активный металл в свободном виде. Например:

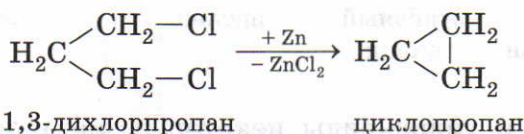


Нужно помнить, что реакция идет в тех случаях, когда образующаяся соль растворима. Вытеснение металлов из их соединений другими металлами впервые подробно изучал Н. Н. Бекетов — крупный русский физикохимик. Он расположил металлы по химической активности в «вытеснительный ряд», ставший прототипом ряда напряжений металлов.

4. С органическими веществами. Взаимодействие с органическими кислотами аналогично реакциям с минеральными кислотами. Спирты и фенолы могут проявлять слабые кислотные свойства при взаимодействии с щелочными металлами:



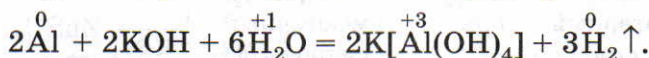
Металлы участвуют в реакциях с галогеналканами, которые используют для получения низших циклоалканов



и для синтезов, в ходе которых происходит усложнение углеродного скелета молекулы (реакция А. Вюрца):



5. С щелочами в растворе взаимодействуют металлы, гидроксиды которых амфотерны. Например:



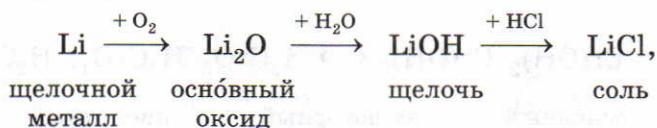
6. Металлы могут образовывать химические соединения друг с другом, которые получили общее название — **интерметаллические соединения**. В них чаще всего не проявляются степени окисления атомов, которые характерны для соединений металлов с неметаллами. Например: Cu_3Au , LaNi_5 , $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$, Na_2Sb , Ca_3Sb_2 и др.

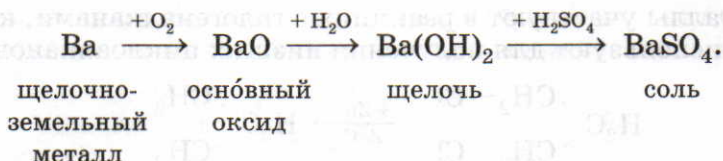
Интерметаллические соединения обычно не имеют постоянного состава, химическая связь в них в основном металлическая. Образование этих соединений более характерно для металлов побочных подгрупп.

Оксиды и гидроксиды металлов

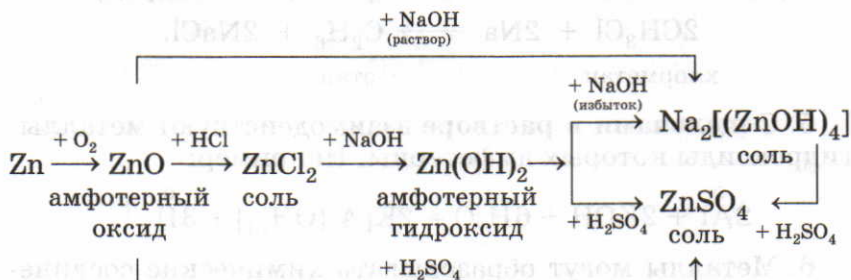
Оксиды, образованные типичными металлами, относят к солеобразующим, *основным* по характеру свойств. Как вы знаете, им соответствуют гидроксиды, являющиеся основаниями, которые в случае щелочных и щелочноземельных металлов растворимы в воде, являются сильными электролитами и называются щелочами.

Например:



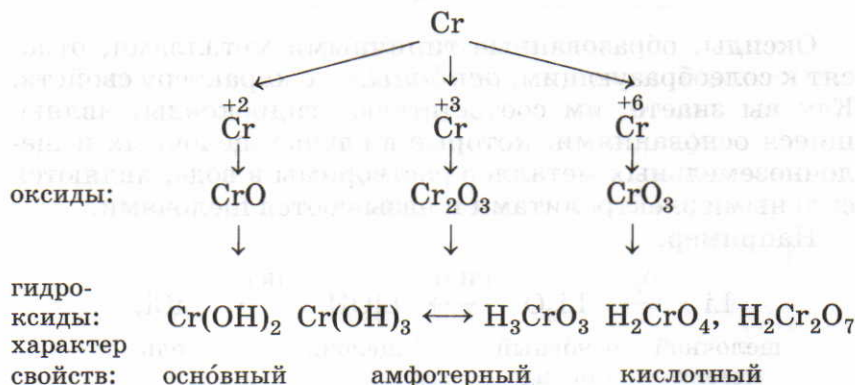


Оксиды и гидроксиды некоторых металлов (Be, Al, Zn, Ge, Sn и др.) *амфотерны*, т. е. могут проявлять и основные, и кислотные свойства в зависимости от веществ, с которыми они взаимодействуют. Например:



Многие металлы побочных подгрупп, имеющие в соединениях переменную степень окисления, могут образовывать несколько оксидов и гидроксидов, характер которых зависит от степени окисления металла.

Например, хром в соединениях проявляет три степени окисления: +2, +3, +6, поэтому он образует три ряда оксидов и гидроксидов, причем с увеличением степени окисления усиливается их кислотный характер и ослабляется основной.



Обратите внимание на то, что металлы побочной подгруппы в своей высшей степени окисления образуют соединения, по форме и свойствам сходные с аналогичными соединениями элементов главных подгрупп. В нашем случае хром образует кислотный оксид и кислоту, подобно сере, элементу главной подгруппы VI группы: сравните CrO_3 , H_2CrO_4 и SO_3 , H_2SO_4 .

Коррозия металлов

При взаимодействии металлов с веществами окружающей среды на их поверхности образуются соединения, обладающие совершенно иными свойствами, чем сами металлы. В обычной жизни мы часто употребляем слова «ржавчина», «ржавление», видя коричнево-рыжий налет на изделиях из железа и его сплавов. Ржавление — это частый случай коррозии.



Коррозия — это процесс самопроизвольного разрушения металлов и сплавов под влиянием внешней среды (от лат. *corrosio* — разъедание).

Однако разрушению подвергаются практически все металлы, в результате чего многие их свойства ухудшаются (или совсем теряются): уменьшаются прочность, пластичность, блеск, снижается электропроводность, а также возрастает трение между движущимися деталями машин, изменяются размеры деталей и т. д.

Коррозия металлов бывает сплошной и местной.

Первая не так опасна, как вторая, ее проявления могут быть учтены при проектировании конструкций и аппаратов. Значительно опаснее местная коррозия, хотя потери металла здесь могут быть и небольшими. Один из наиболее опасных ее видов — точечная. Она заключается в образовании сквозных поражений, т. е. точечных полостей — питтингов, при этом снижается прочность отдельных участков, уменьшается надежность конструкций, аппаратов, сооружений.

Коррозия металлов наносит большой экономический вред. Человечество несет огромные материальные потери в результате разрушения трубопроводов, деталей машин, судов, мостов, различного оборудования.

Коррозия приводит к уменьшению надежности работы металлоконструкций. Учитывая возможное разрушение, приходится завышать прочность некоторых изделий (например, деталей самолетов, лопастей турбин), а значит, увеличивать расход металла, а это требует дополнительных экономических затрат.

Коррозия приводит к простоям производства из-за замены вышедшего из строя оборудования, к потерям сырья и продукции в результате разрушения газо-, нефте- и водопроводов. Нельзя не учитывать и ущерб природе, а значит, и здоровью человека, нанесенный в результате утечки нефтепродуктов и других химических веществ. Коррозия может приводить к загрязнению продукции, а следовательно, к снижению ее качества. Затраты на возмещение потерь, связанных с коррозией, колоссальны. Они составляют около 30% годового производства металлов во всем мире.

Из всего сказанного следует, что очень важной проблемой является изыскание способов защиты металлов и сплавов от коррозии.

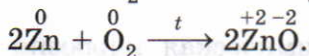
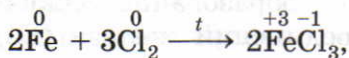
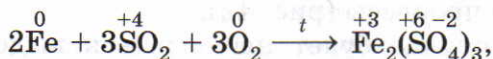
Они весьма разнообразны. Но для их выбора необходимо знать и учитывать химическую сущность процессов коррозии.

По химической природе коррозия — это окислительно-восстановительный процесс. В зависимости от среды, в которой он протекает, различают несколько видов коррозии.

Наиболее часто встречающиеся виды коррозии: химическая и электрохимическая.

1. Химическая коррозия происходит в не проводящей электрический ток среде. Такой вид коррозии проявляется в случае взаимодействия металлов с сухими газами или жидкостями — неэлектролитами (бензином, керосином и др.). Такому разрушению подвергаются детали и узлы двигателей, газовых турбин, ракетных установок. Химическая коррозия часто наблюдается в процессе обработки металлов при высоких температурах.

Например:

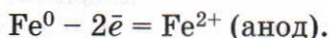


Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки. Если эта пленка прочная, плотная, хорошо связана с металлом, то она защищает металл от дальнейшего разрушения. Такие защитные пленки появляются у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb, Nb, Ta и др. У железа она рыхлая, пористая, легко отделяется от поверхности и потому не способна защитить металл от дальнейшего разрушения.

II. Электрохимическая коррозия происходит в токопроводящей среде (в электролите) с возникновением внутри системы электрического тока. Электрохимической коррозии подвергаются подводные части судов, паровые котлы, подземные трубопроводы, металлические конструкции, находящиеся во влажном воздухе. Как правило, металлы и сплавы неоднородны, содержат включения различных примесей. При контакте их с электролитами одни участки поверхности начинают выполнять роль анода (отдают электроны), а другие — роль катода (принимают электроны).

Рассмотрим разрушение железного образца в присутствии примеси олова.

На железе, как более активном металле, при соприкосновении с электролитом происходят процессы окисления (растворения) металла и перехода его катионов в электролит:



Таким образом, железо (его основная часть) служит анодом. Поток электронов перемещается к олову — металлу с меньшей активностью, на нем накапливается избыточное количество электронов. Таким образом, участки олова могут «поделиться» электронами, поэтому на них возможны процессы восстановления. Примесь олова выполняет роль катода.

В зависимости от среды электролита на катоде могут идти разные процессы (рис. 42).

В одном случае будет наблюдаться выделение газа (H_2). В другом — образование ржавчины, состоящей из различных соединений железа (III) в общем виде $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Итак, электрохимическая коррозия — окислительно-восстановительная реакция, происходящая в средах, проводящих ток (в отличие от химической коррозии). Процесс происходит при соприкосновении двух металлов или на поверхности металла, содержащего включения, которые являются менее активными проводниками (это может быть и неметалл).

На аноде (более активном металле) идет окисление атомов металла с образованием катионов (растворение).

На катоде (менее активном проводнике) идет восстановление ионов водорода или молекул кислорода с образованием соответственно водорода $H_2 \uparrow$ или гидроксид-ионов OH^- .

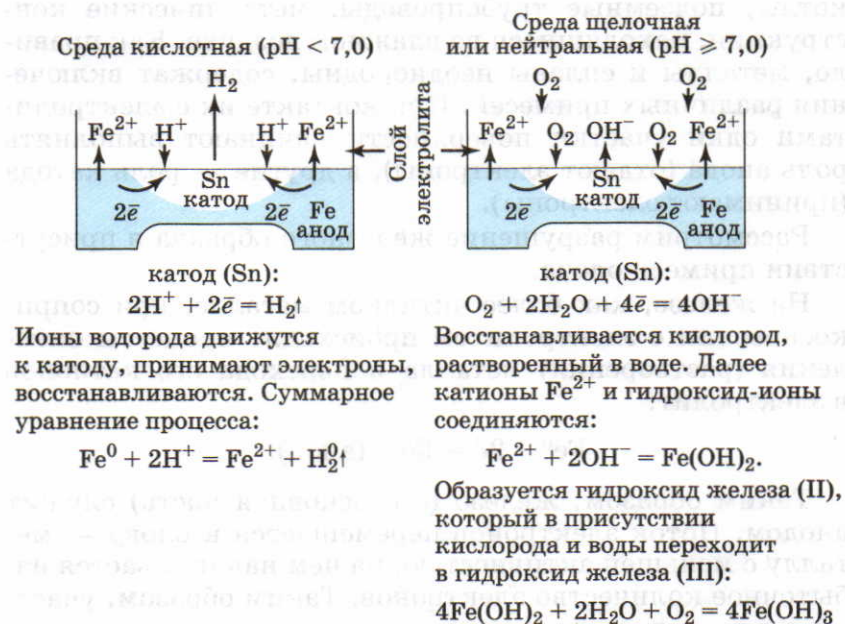


Рис. 42. Процессы, протекающие на катоде при электрохимической коррозии

Катионы водорода и растворенный кислород — важнейшие окислители, вызывающие электрохимическую коррозию.

Скорость коррозии тем больше, чем сильнее отличаются металлы (металл и примеси) по своей активности (для металлов — чем дальше друг от друга они расположены в ряду напряжений). Значительно усиливается коррозия при увеличении температуры.

Электролитом может служить морская вода, речная вода, конденсированная влага и конечно же хорошо известные всем электролиты — растворы солей, кислот, щелочей.

Вы, очевидно, помните, что зимой для удаления снега и льда с тротуаров используют техническую соль (хлорид натрия, иногда хлорид кальция и др.). Образующиеся растворы стекают в канализационные трубопроводы, создавая тем самым благоприятную среду для электрохимической коррозии подземных коммуникаций.

Для защиты металлических конструкций от коррозии применяют разные способы.

1. **Шлифование поверхностей изделия**, чтобы на них не задерживалась влага.

2. **Применение легированных сплавов**, содержащих специальные добавки: хром, никель, которые при высокой температуре на поверхности металла образуют устойчивый оксидный слой (например, Cr_2O_3). Общеизвестны легированные стали — «нержавейки», из которых изготавливают предметы домашнего обихода (ножи, вилки, ложки), детали машин, инструменты.

3. **Нанесение защитных покрытий**. Рассмотрим их виды.

• Неметаллические — неокисляющиеся масла, специальные лаки, краски, эмали, полимеры (рис. 43). Правда, они недолговечны, но зато дешевы. Полимерные покрытия изготавливают из полиэтилена, полихлорвинила, полиамидных смол. Наносят их двумя способами: нагретое изделие помещают в порошок полимера, который



Рис. 43. Нанесение на корпус машины специального покрытия для защиты от коррозии

плавится и приваривается к металлу, или поверхность металла обрабатывают раствором полимера в низкокипящем растворителе, который быстро испаряется, а полимерная пленка остается на изделии.

- Химические — искусственно создаваемые поверхностные пленки: оксидные, нитридные, силицидные и др. Например, все стрелковое оружие и детали многих точных приборов подвергают воронению — это процесс получения тончайшей пленки оксидов железа на поверхности стального изделия. Получаемая искусственная оксидная пленка очень прочная (в основном из вещества состава $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{O}_4$) и придает изделию красивый черный цвет и синий отлив.

- Металлические — это покрытия другими металлами, на поверхности которых под действием окислителей образуются устойчивые защитные пленки. Нанесение хрома на поверхность — хромирование, никеля — никелирование, цинка — цинкование, олова — лужение и т. д. Покрытием может служить и пассивный в химическом отношении металл — золото, серебро, медь.

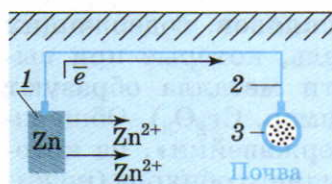


Рис. 44. Схема протекторной защиты: 1 — протектор (он разрушается); 2 — проводник тока; 3 — электрокабель (он защищен)



Рис. 45. Схема катодной защиты

4. Электрохимические методы защиты.

- Протекторная (анодная) — к защищаемой металлической конструкции присоединяют кусок более активного металла (протектор), который служит анодом и разрушается в присутствии электролита. В качестве протектора при защите корпусов судов, трубопроводов, кабелей и других стальных изделий используют магний, алюминий, цинк (рис. 44).

- Катодная — металлоконструкцию подсоединяют к катоду внешнего источника тока, что исключает возможность ее анодного разрушения (рис. 45).

5. Специальная обработка электролита или другой среды,

в которой находится защищаемая металлическая конструкция.

- Введение веществ-ингибиторов, замедляющих коррозию.

Известно, что дамасские мастера для снятия окалины и ржавчины пользовались растворами серной кислоты с добавлением пивных дрожжей, муки, крахмала. Эти примеси и были одними из первых ингибиторов. Они не позволяли кислоте действовать на оружейный металл, в результате растворялись лишь окалина и ржавчина.

Уральские оружейники применяли для этих целей «травильные супы» — растворы серной кислоты с добавкой мучных отрубей.

Примеры использования современных ингибиторов: соляная кислота при перевозке и хранении прекрасно «укрощается» производными бутиламина, а серная кислота — азотной кислотой; летучий диэтиламин впрыскивают в различные емкости. Отметим, что ингибиторы действуют только на металл, делая его пассивным по отношению к среде, например к раствору кислоты. Науке известно более 5 тыс. ингибиторов коррозии.

- Удаление растворенного в воде кислорода (деаэрация). Этот процесс используют при подготовке воды, поступающей в котельные установки.

Способы получения металлов

Значительная химическая активность металлов (взаимодействие с кислородом воздуха, другими неметаллами, водой, растворами солей, кислотами) приводит к тому, что в земной коре они встречаются главным образом в виде соединений: оксидов, сульфидов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и т. д.

В свободном виде встречаются металлы, расположенные в ряду напряжений правее водорода (Ag, Hg, Pt, Au, Cu), хотя гораздо чаще медь и ртуть в природе можно встретить в виде соединений.



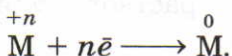
Минералы и горные породы, содержащие металлы и их соединения, из которых выделение чистых металлов технически возможно и экономически целесообразно, называют рудами.

Получение металлов из руд — задача металлургии.



Металлургия — это и наука о промышленных способах получения металлов из руд, и отрасль промышленности.

Любой металлургический процесс — это процесс восстановления ионов металла с помощью различных восстановителей. Суть его можно выразить так:



Чтобы реализовать этот процесс, надо учесть активность металла, подобрать восстановитель, рассмотреть технологическую целесообразность, экономические и экологические факторы. Существуют следующие способы получения металлов: пирометаллургический, гидрометаллургический, электрометаллургический.



Пирометаллургия — восстановление металлов из руд при высоких температурах с помощью углерода, оксида углерода (II), водорода, металлов — алюминия, магния.

Например, олово восстанавливают из касситерита (SnO_2), а медь — из куприта Cu_2O прокаливанием с углем (коксом):



Сульфидные руды предварительно подвергают обжигу при доступе воздуха, а затем полученный оксид восстанавливают углем:



сфалерит
(цинковая обманка)

Из карбонатных руд металлы выделяют также путем накаливания с углем, так как карбонаты при нагрева-

нии разлагаются, превращаясь в оксиды, а последние восстанавливаются углем:



сидерит

(шпатовый железняк)

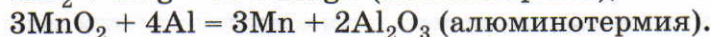
Восстановлением углем можно получить Fe, Cu, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb и другие металлы, не образующие прочных карбидов (соединений с углеродом).

В качестве восстановителя можно применять:

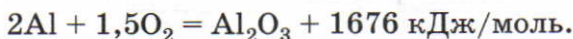
а) водород:

$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ (водородотермия) (к достоинствам этого способа относится получение очень чистого металла);

б) активные металлы:



Чаще всего в металлотермии используют алюминий, теплота образования оксида которого очень велика:



Электрохимический ряд напряжений металлов нельзя использовать для определения возможности протекания реакций восстановления металлов из их оксидов. Приблизительно установить возможность этого процесса можно на основании расчета теплового эффекта реакции (Q), значение которого должно быть положительным:

$$Q = \Sigma Q_1 - \Sigma Q_2,$$

где Q_1 — теплота образования продукта, Q_2 — теплота образования исходного вещества.



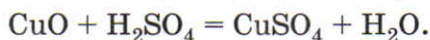
Гидрометаллургия — это восстановление металлов из их солей в растворе.

Процесс проходит в два этапа:

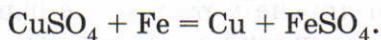
1) природное соединение растворяют в подходящем реагенте для получения раствора соли этого металла;

2) из полученного раствора данный металл вытесняют более активным или восстанавливают электролизом.

Например, чтобы получить медь из руды, содержащей оксид меди (II) CuO , ее обрабатывают разбавленной серной кислотой:



Затем медь извлекают из раствора соли либо электролизом, либо вытесняют из сульфата железом:



Таким способом получают серебро, цинк, молибден, золото, уран.



Электрометаллургия — восстановление металлов в процессе электролиза растворов или расплавов их соединений.

Электролиз

Если в раствор или расплав электролита опустить электроды и пропустить постоянный электрический ток, то ионы будут двигаться направленно: катионы — к катоду (отрицательно заряженному электроду), анионы — к аноду (положительно заряженному электроду).

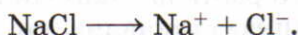
На катоде катионы принимают электроны и восстанавливаются, на аноде анионы отдают электроны и окисляются. Этот процесс называют электролизом.



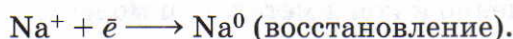
Электролиз — это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении электрического тока через расплав или раствор электролита.

Простейший пример таких процессов — электролиз расплавленных солей.

Рассмотрим процесс электролиза расплава хлорида натрия (рис. 46). В расплаве идет процесс диссоциации:



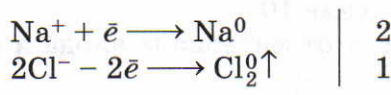
Под действием электрического тока катионы натрия Na^+ движутся к катоду и принимают от него электроны:



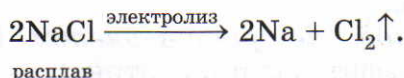
Хлорид-анионы Cl^- движутся к аноду и отдают электроны:



Суммарное уравнение процессов:



или



На катоде образуется металлический натрий, на аноде — газообразный хлор.

Главное, что вы должны помнить: в процессе электролиза за счет электрической энергии осуществляется химическая реакция, которая самопроизвольно идти не может.

Сложнее дело обстоит в случае электролиза растворов электролитов.

В растворе соли, кроме ионов металла и кислотного остатка, присутствуют молекулы воды. Поэтому при рассмотрении процессов на электродах необходимо учитывать их участие в электролизе.

Для определения продуктов электролиза водных растворов электролитов существуют следующие правила.

1. Процесс на катоде зависит не от материала катода, из которого он сделан, а от положения металла (катиона электролита) в электрохимическом ряду напряжений, при этом если:

1.1. Катион электролита расположен в ряду напряжений в начале ряда (по Al включительно), то на катоде идет процесс восстановления воды (выделяется водо-

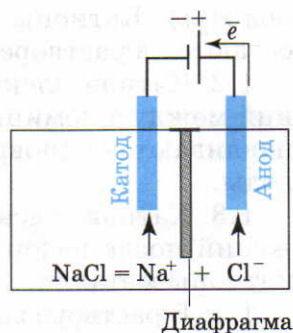


Рис. 46. Схема электролиза расплава хлорида натрия (анодное и катодное пространства разделены диафрагмой)

род $\text{H}_2\uparrow$). Катионы металла не восстанавливаются, они остаются в растворе.

1.2. Катион электролита находится в ряду напряжений между алюминием и водородом, то на катоде восстанавливаются одновременно и ионы металла, и молекулы воды.

1.3. Катион электролита находится в ряду напряжений после водорода, то на катоде восстанавливаются катионы металла.

1.4. В растворе содержатся катионы разных металлов, то сначала восстанавливается катион металла, стоящего в ряду напряжений правее.

Эти правила отражены на схеме 10.

2. Процесс на аноде зависит от материала анода и от природы аниона (схема 11).

2.1. Если *анод растворяется* (железо, цинк, медь, серебро и все металлы, которые окисляются в процессе электролиза), то окисляется металл анода, несмотря на природу аниона.

2.2. Если *анод не растворяется* (его называют инертным — графит, золото, платина), то:

а) при электролизе растворов солей *бескислородных кислот (кроме фторидов)* на аноде идет процесс окисления аниона;

б) при электролизе растворов солей *кислородсодержащих кислот и фторидов* на аноде идет процесс окисления воды (выделяется $\text{O}_2\uparrow$). Анионы не окисляются, они остаются в растворе;

в) анионы по их способности окисляться располагаются в следующем порядке:



Восстановительная активность (способность отдавать электроны)
уменьшается

Попробуем применить эти правила в конкретных ситуациях.

Рассмотрим электролиз раствора хлорида натрия, в случае если анод нерастворимый и если анод растворимый.

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Схема 10

Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
Li ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Hg ₂ ²⁺	Ag ⁺	Pt ²⁺	Au ³⁺
Восстанавливается вода: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$; M^{n+} не восстанавливается						Восстанавливаются катионы металла и вода: $\text{M}^{n+} + n\bar{e} = \text{M}^0$; $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$						Восстанавливаются катионы металла: $\text{M}^{n+} + n\bar{e} = \text{M}^0$					

$$+n\bar{e} \xrightarrow{\hspace{10em}}$$

Усиление окислительных свойств катионов
(способности принимать электроны)

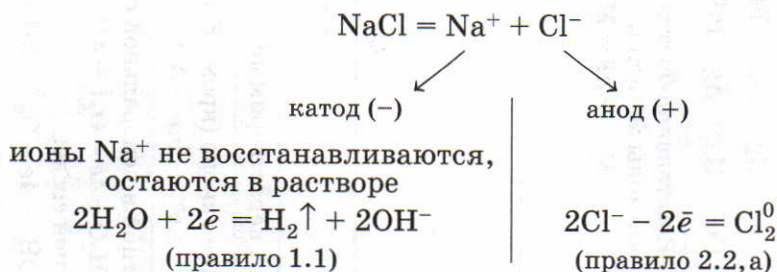
АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Схема 11

Кислотный остаток Ac^{m-}	Анод	
	растворимый	нерастворимый
Бескислородный	Окисление металла анода $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$ анод раствор	
Кислородсодержащий	Окисление аниона (кроме F^-) $\text{Ac}^{m-} - m\bar{e} = \text{Ac}^0$ В кислотной и нейтральной средах: $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+$ В щелочной среде: $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	

а) Анод *нерастворимый* (например, графитовый).

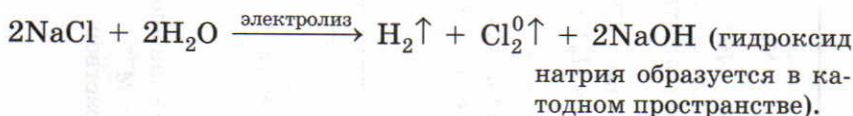
В растворе идет процесс электролитической диссоциации



Суммарное ионное уравнение



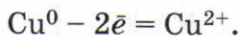
Учитывая присутствие ионов Na^+ в растворе, составляем молекулярное уравнение:



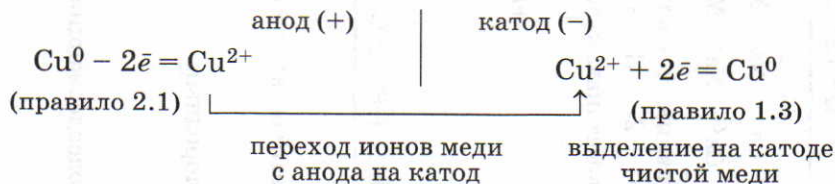
б) Анод *растворимый* (например, медный).



Если анод растворимый, то металл анода будет окисляться:

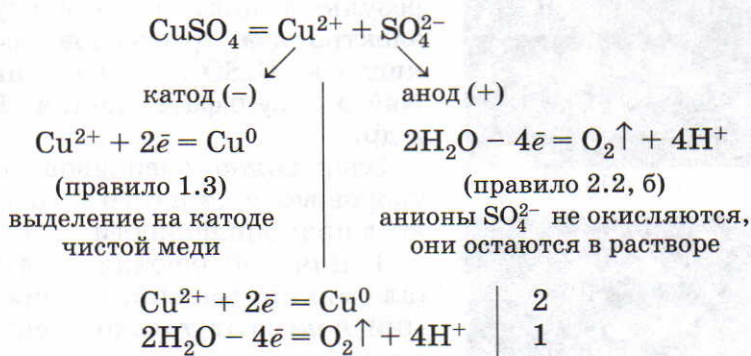


Катионы Cu^{2+} в ряду напряжений стоят после (H^+), поэтому они и будут восстанавливаться на катоде.



Концентрация хлорида натрия NaCl в растворе не изменяется.

Рассмотрим электролиз раствора сульфата меди (II) на *нерастворимом аноде*:



Суммарное ионное уравнение:

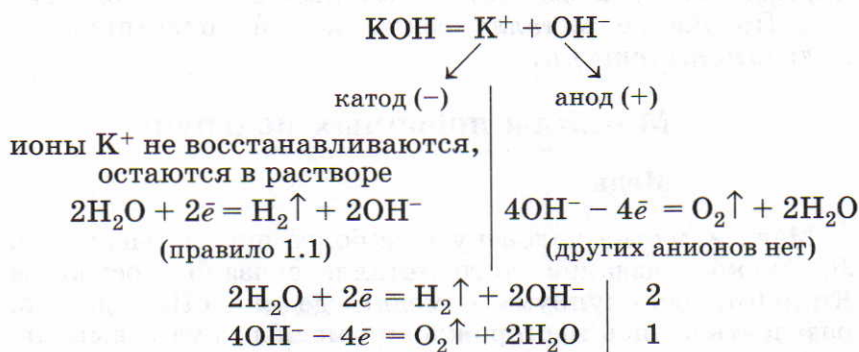


Суммарное молекулярное уравнение с учетом присутствия анионов SO_4^{2-} в растворе:

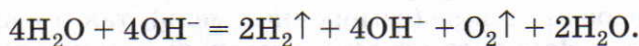


(серная кислота образуется в анодном пространстве).

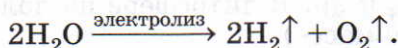
Рассмотрим электролиз раствора гидроксида калия на *нерастворимом аноде*:



Суммарное ионное уравнение:



Суммарное молекулярное уравнение:





а)



б)

Рис. 47. Покрытие с помощью электролиза тонким слоем хрома деталей машины (а), корпуса чайника (б)

В данном случае идет только электролиз воды. Аналогичный результат получим и в случаях электролиза растворов серной кислоты H_2SO_4 , нитрата натрия $NaNO_3$, сульфата калия K_2SO_4 и др.

Электролиз расплавов и растворов веществ широко используют в промышленности:

1. Для получения металлов (алюминий, магний, натрий, кадмий получают только электролизом).

2. Для получения водорода, галогенов, щелочей.

3. Для очистки металлов — рафинирования (очистку меди, никеля, свинца проводят электрохимическим методом).

4. Для защиты металлов от коррозии — нанесения защитных покрытий в виде тонкого слоя

другого металла, устойчивого к коррозии (хрома, никеля, меди, серебра, золота), — *гальваностегия* (рис. 47).

5. Получение металлических копий, пластинок — *гальванопластика*.

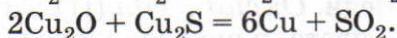
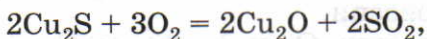
Металлы побочных подгрупп

Медь

Медь известна человеку уже более шести тысяч лет. Латинское название этого металла связано с островом Кипр (отсюда «купрум» — медь), где уже в III в. до н. э. разрабатывались месторождения медных руд и выплавлялась медь.

Нахождение в природе. Медь встречается в природе как в свободном виде (самородная медь), так и в виде соединений. Наиболее известны медный блеск, или халькозин, Cu_2S , халькоперит $FeCuS_2$, ковеллин CuS , малахит $(CuOH)_2CO_3$ и др. В литосфере на долю меди приходится 0,01% (по массе).

Получение. Основным источником меди служат сульфидные, а также полиметаллические руды. Вначале сульфидную руду обжигают, а затем сплавляют полученный оксид с сульфидом:



Так получают черновую медь, которую далее подвергают рафинированию (очистке от примесей).

Свойства меди. Это металл розовато-красного цвета, очень ковкий, пластичный, с высокой электро- и теплопроводностью.

В химическом отношении медь является малоактивным металлом. В сухом воздухе она устойчива, во влажном покрывается зеленоватым налетом карбоната гидроксида меди (II):



С кислородом в зависимости от температуры образует два оксида:

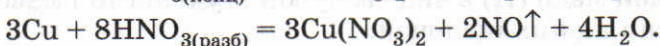
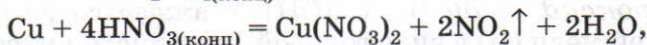
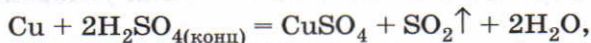


Аналогично медь взаимодействует с серой. С галогенами взаимодействие меди идет уже при комнатной температуре. Например, с влажным хлором образуется хлорид меди (II) CuCl_2 .

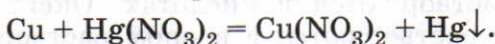
Находясь в ряду напряжений после водорода, медь не вытесняет его из кислот. Однако в присутствии кислорода воздуха медь может растворяться в соляной кислоте:



Взаимодействует медь и с азотной и концентрированной серной кислотой:

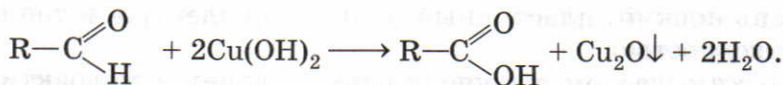


Медь вытесняет металлы, стоящие правее в ряду напряжений, из солей в растворе:



Применение. Медь применяют для изготовления электропроводов и различных сплавов — бронзы (сплав с оловом), латуни (сплав с цинком), дюралюминия и др. Все медные сплавы обладают высокой стойкостью к атмосферной коррозии.

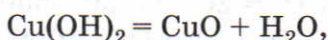
Соединения меди. Оксид меди (I) Cu_2O — твердое вещество красного цвета, в природе встречается в виде минерала куприта. Вам этот оксид известен как продукт восстановления свежеприготовленного гидроксида меди (II) альдегидами и глюкозой:



Гидроксид меди (I) CuOH — промежуточный продукт этой реакции, очень нестойкое соединение:



Оксид меди (II) CuO — твердое вещество черного цвета. Его получают при взаимодействии меди с кислородом, а также при разложении гидроксида меди (II), нитрата меди (II):



Оксид меди (II) — окислитель, он восстанавливается до чистой меди при нагревании с водородом, коксом, оксидом углерода (II), углеводородами, спиртами; последние превращаются при этом в альдегиды или кетоны. Например:



Окисление углеводов оксидом меди (II) до углекислого газа и воды используется при качественном анализе для определения содержания в них углерода и водорода.

Гидроксид меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ осаждается из растворов солей меди (II) в виде голубой студенистой массы при действии на них щелочей.

Оксиды и гидроксиды меди имеют слабо выраженные амфотерные свойства с преобладанием основных, поэтому легко растворяются в кислотах. Оксиды и гидроксиды меди растворяются в водном растворе аммиака,

образуя комплексные соединения: гидроксид диамин-меди (I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)](\text{OH})_2$, гидроксид тетрааминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Способность металлов побочных подгрупп к образованию комплексных соединений обусловлена возможностью образования химических связей с участием *d*-электронов и свободных *d*-орбиталей металлов.

Соединения меди (I) легко окисляются и превращаются в соединения меди (II).

Большинство солей меди (II) хорошо растворимы в воде, но в растворе гидролизуются по катиону, поэтому их растворы имеют кислотную среду. Наиболее известны сульфат, хлорид и нитрат меди (II), которые применяют в гальваническом производстве. Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ используют в сельском хозяйстве. Минерал малахит, имеющий красивый изумрудно-зеленый цвет, — поделочный материал.

Из солей меди вырабатывают большое количество минеральных красок, разнообразных по цвету: зеленых, синих, коричневых, фиолетовых, черных.

Летучие соединения меди окрашивают несветящееся пламя в зеленый цвет.

Серебро

Название «серебро» произошло от ассирийского «сарпу» (белый металл). Слово «аргентум», вероятно, связано с греческим «аргос» — «белый, блестящий».

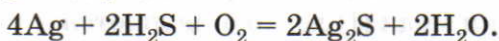
Нахождение в природе. Серебро распространено в природе значительно меньше, чем медь. В литосфере на долю серебра приходится всего $10^{-5}\%$ (по массе).

Самородное серебро встречается очень редко, большую часть серебра получают из его соединений. Самой важной серебряной рудой является серебряный блеск, или аргентит Ag_2S . В качестве примеси серебро присутствует почти во всех медных и свинцовых рудах.

Получение. Почти 80% серебра получают попутно с другими металлами при переработке их руд. Отделяют серебро от примесей электролизом.

Свойства. Чистое серебро — очень мягкий, белый, ковкий, характеризующийся исключительно высокой электро- и теплопроводностью металл.

Серебро — малоактивный металл, который относят к так называемым благородным металлам. На воздухе не окисляется ни при комнатной температуре, ни при нагревании. Наблюдаемое почернение серебряных изделий — результат образования на поверхности черного сульфида серебра Ag_2S под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода:



Почернение серебра происходит и при соприкосновении изготовленных из него предметов с пищевыми продуктами, содержащими соединения серы.

Серебро устойчиво к действию разбавленной серной и соляной кислотам, но растворимо в азотной и концентрированной серной кислотах:



Применение. Применяют серебро как компонент сплавов для ювелирных изделий, монет, медалей, припоев, столовой и лабораторной посуды, для серебрения деталей аппаратов в пищевой промышленности и зеркал, а также для изготовления деталей электровакуумных приборов, электрических контактов, электродов, для обработки воды и как катализатор в органическом синтезе.

Напомним, что ионы серебра даже в ничтожной концентрации характеризуются сильно выраженным бактерицидным действием. Кроме обработки воды, это находит применение в медицине: для дезинфекции слизистых оболочек применяются коллоидные растворы серебра (протаргол, колларгол и др.).

Соединения серебра. Оксид серебра (I) Ag_2O — темно-коричневый порошок, проявляет основные свойства, плохо растворим в воде, но придает раствору слабощелочную реакцию.

Получают этот оксид, проводя реакцию, уравнение которой



Образующийся в реакции гидроксид серебра (I) — сильное, но неустойчивое основание, разлагается на ок-

сид и воду. Оксид серебра (I) можно получить, действуя на серебро озоном.

Аммиачный раствор оксида серебра (I) вам известен как реактив: 1) на альдегиды — в результате реакции образуется «серебряное зеркало»; 2) на алкины с тройной связью у первого атома углерода — в результате реакции образуются нерастворимые соединения.

Аммиачный раствор оксида серебра (I) представляет собой комплексное соединение гидроксид диамминсеребра (I) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

Нитрат серебра AgNO_3 , называемый также ляписом, применяется как вяжущее бактерицидное средство, в производстве фотоматериалов, в гальванотехнике.

Фторид серебра AgF — порошок желтого цвета, единственный из галогенидов этого металла, растворимый в воде. Получают действием плавиковой кислоты на оксид серебра (I). Применяют как составную часть люминофоров и фторирующий агент при синтезе фторуглеродов.

Хлорид серебра AgCl — твердое вещество белого цвета, образуется в виде белого творожистого осадка при обнаружении хлорид-ионов, взаимодействующих с ионами серебра. Под действием света разлагается на серебро и хлор. Используют в качестве фотоматериала, но значительно меньше, чем бромид серебра.

Бромид серебра AgBr — кристаллическое вещество светло-желтого цвета, образуется по реакции между нитратом серебра и бромидом калия. Ранее широко использовали при изготовлении фотобумаги, кино- и фотопленки.

Хромат серебра Ag_2CrO_4 и дихромат серебра $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — темно-красные кристаллические вещества, которые используют в качестве красителей при изготовлении керамики.

Ацетат серебра CH_3COOAg применяют в гальваностегии для серебрения металлов.

Цинк

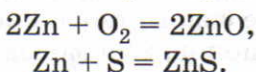
Цинк в виде сплава с медью (латуни) был известен раньше, чем цинк в чистом виде. Происхождение названия «цинк», возможно, связано с немецким словом «цинн», означающим «олово».

Нахождение в природе. Соединения цинка довольно распространены. Среди минералов это уже знакомая вам цинковая обманка ZnS , цинковая шпинель $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, красная цинковая руда, или цинкит, ZnO и др. Общее содержание цинка в земной коре составляет приблизительно 0,01% (по массе).

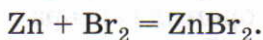
Получение. Цинк получают двумя способами: пирометаллургическим и электрометаллургическим. Для обоих случаев вначале цинковую руду обжигают, чтобы перевести сульфид цинка в оксид. Последний или восстанавливают углем, или растворяют в серной кислоте и подвергают электролизу.

Свойства. Это металл синевато-белого цвета. На воздухе его поверхность тускнеет, покрываясь оксидной пленкой, препятствующей разрушению металла. На холоде цинк довольно хрупок, но при температуре 100—150 °C легко подвергается прокатке и образует сплавы с другими металлами.

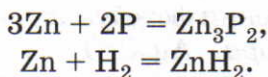
Цинк — довольно активный металл, поэтому взаимодействует с кислородом и серой при поджигании:



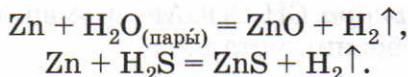
Реакция с бромом протекает при обычных условиях:



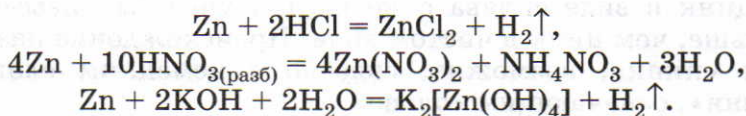
Взаимодействие цинка с фосфором и водородом протекает при нагревании:



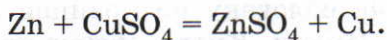
При нагревании цинк способен реагировать с водой и сероводородом:



Цинк хорошо взаимодействует с кислотами и щелочами:

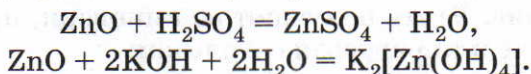


Он вытесняет металлы, стоящие в ряду напряжений правее, из солей в растворе:



Применение. Это компонент латуни, нейзильбера и других сплавов. Широко используется для цинкования стали и чугуна в антикоррозионных целях, для изготовления мелких деталей самолетов и автомобилей, а также электродов химических источников тока. Применяется в качестве протектора для электрохимической защиты стальных конструкций от коррозии.

Соединения цинка. Оксид цинка ZnO — это порошок белого цвета, тугоплавок ($t_{\text{пл}} = 2000^\circ\text{C}$), плохо растворим в воде, проявляет амфотерные свойства:



Оксид цинка используют как катализатор во многих химических процессах и в качестве наполнителя резины. Он входит в состав цинковых белил, парфюмерных, косметических и медицинских средств.

Гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ является амфотерным соединением, как и соответствующий ему оксид, а потому легко растворяется в кислотах и щелочах с образованием аналогичных продуктов.

Гидроксид цинка легко растворяется в водном растворе аммиака с образованием комплексного соединения гидроксида тетрааминцинка $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Многие соли цинка хорошо растворимы в воде и подвергаются гидролизу по катиону, в том числе и комплексные соли тетрагидроксиоцинкаты, такие, как $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

Хлорид цинка ZnCl_2 используют в медицине в качестве антисептика и в виде растворов в соляной кислоте при паянии.

Сульфид цинка ZnS — порошок бледно-желтого цвета, входит в состав литопона — минеральной краски, а также используется в качестве люминофора в электронно-лучевых трубках, так как светится под действием ультрафиолетовых и радиоактивных лучей.

Известны и органические соединения цинка: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и др.

Ртуть

Ртуть известна человеку по крайней мере 3500 лет. Ученые Египта, Индии, Китая, позже алхимики придавали ртути большое значение, считали ее основой металлов. Философский камень, по мнению алхимиков, также должен был содержать ртуть. Латинское название ртути «гидраргирум» происходит от греческого «гидраргирос» — «жидкое серебро». Происхождение названия «ртуть» неясно.

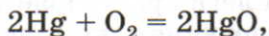
Нахождение в природе. Самородная ртуть встречается в виде вкраплений в породе. Наиболее известен минерал ярко-красного цвета киноварь HgS . Содержание ртути в земной коре $10^{-6}\%$ (по массе).

Получение. Ртуть получают из киновари, прокаливая ее на воздухе или нагревая с железом:

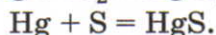


Свойства. Ртуть — это серебристо-белый, единственный жидкий при обычных условиях металл, очень ядовит. Ртуть растворяет многие металлы, образуя амальгамы.

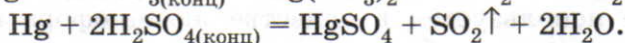
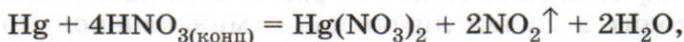
Ртуть является малоактивным металлом. С кислородом взаимодействует только при нагревании:



а вот с хлором и серой ртуть реагирует при обычных условиях:



В воде и щелочах ртуть не растворяется, но взаимодействует с концентрированными азотной и серной кислотами:



Применение. Применяют ртуть для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора, в производстве газоразрядных источников

света (люминесцентных и ртутных ламп), контрольно-измерительных приборов (термометров, манометров, барометров и др.). Ртутные мази используют при лечении кожных заболеваний. Амальгамы используют как восстановители, например для получения серебра из его природных соединений.

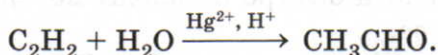
Соединения ртути. Различают два ряда соединений ртути: в одних она формально имеет степень окисления +1 (Hg_2Cl_2 , $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), в других — +2 (HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$). В первом случае атомы ртути связаны друг с другом Hg_2^{2+} .

Оксид ртути (II) HgO — твердое вещество желтого или красного цвета, легко разлагается при нагревании. Проявляет только основные свойства, а потому растворяется в кислотах.

Оксид ртути (II) получают действием щелочей на соли ртути (образующийся гидроксид ртути $\text{Hg}(\text{OH})_2$ крайне непрочен):



Все растворимые соли ртути ядовиты. Хлорид ртути (II) HgCl_2 , или сулема, используется для протравливания семян, дубления кожи, наряду с другими солями, как катализатор в органическом синтезе. Вспомните, например, реакцию Кучерова:



Хлорид ртути (I) Hg_2Cl_2 , или каломель, встречается в природе, а получить ее можно нагреванием сулемы с ртутью:

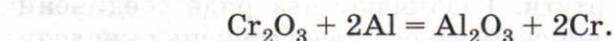


Хром

Хром открыт французским химиком Н. Вокеленом в 1797 г. и несколько позже немецким ученым М. Клапротом при исследовании минерала крокоита (хромата свинца). Название образовано от греческого «хрома» (окраска, цвет) и связано с разнообразной и яркой окраской соединений этого металла.

Нахождение в природе. Хром в природе встречается только в виде соединений, самое известное из которых хромистый железняк $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Содержание его в земной коре составляет 0,02% (по массе).

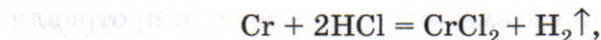
Получение. Хром получают в промышленности из оксида хрома (III) методом алюминотермии:



Свойства. Хром — это белый с голубоватым отливом блестящий металл, очень твердый, но ковкий. На воздухе хром покрывается прочной оксидной пленкой. При обычных условиях инертен, а при нагревании взаимодействует со многими неметаллами:



Хром взаимодействует с растворами соляной и серной кислот:



Азотная кислота быстро окисляет поверхность хрома и пассивирует ее.

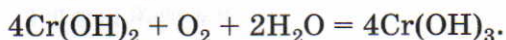
Применение. Хром — важнейший легирующий элемент. Добавкой хрома получают пружинные, рессорные, инструментальные стали и сталь для шарикоподшипников. Он входит в состав нержавеющей сталей. Сталь, содержащая 25—30% хрома, очень тугоплавка — ее используют для изготовления деталей печей. Хром применяют и для хромирования — создания коррозионно-стойких покрытий.

Соединения хрома. Хром образует широкий спектр соединений в различных степенях окисления. Наиболее известны соединения хрома, в которых он проявляет степени окисления +2, +3 и +6. Самыми устойчивыми являются соединения хрома (III), наименее устойчивы соединения хрома (II).

Оксид хрома (II) CrO — это вещество черного цвета.

Гидроксид хрома (II) Cr(OH)_2 образуется в виде желтого осадка при действии щелочей на соли хрома (II). Оксид и гидроксид хрома (II) имеют основной характер и взаимодействуют с кислотами с образованием солей хрома (II).

Соединения хрома (II) легко окисляются в соединения хрома (III). Например:



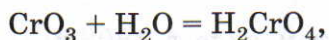
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 — порошок темно-зеленого цвета, который можно получить при разложении дихромата аммония:



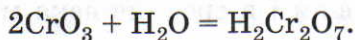
Гидроксид хрома (III) Cr(OH)_3 образуется в виде серо-зеленого осадка при действии щелочи на соли хрома (III), но в избытке щелочи растворяется, так как проявляет амфотерные свойства, как и соответствующий оксид:



Оксид хрома (VI) CrO_3 — темно-красное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Это типичный кислотный оксид, которому соответствуют две кислоты:



хромовая
кислота



дихромовая
кислота

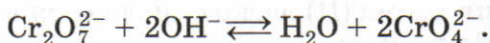
В качестве сильного окислителя оксид хрома (III) применяют в различных органических синтезах.

Соли хрома (III) легко подвергаются гидролизу. Самой распространенной из этих солей является двойная соль хрома и калия $\text{KCr(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — хромокалиевые квасцы, которые применяют для дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли хромовых кислот. Все соли хромовых кислот ядовиты. В щелочной среде устойчивы хроматы, а в кислотной — дихроматы:

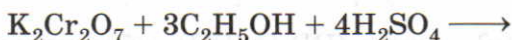
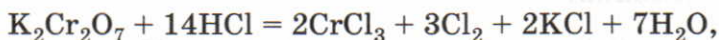


оранжевый раствор



желтый раствор

Хроматы и дихроматы являются сильными окислителями, в кислотной среде восстанавливаются до солей хрома (III):



Дихроматы и хроматы калия и натрия применяют для дубления кож, в качестве протравы при крашении тканей, как окислители в производстве красителей, как компоненты состава для спичек, как ингибиторы коррозии металлов и сплавов.

Марганец

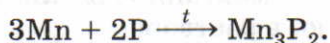
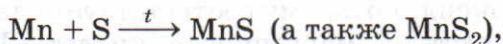
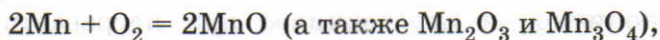
Получен в чистом виде в 1808 г. О. Джоном. Название, по-видимому, происходит от греческого «магнаноми» (проясняю, навожу блеск) и связано со словом «манганес», обозначавшим в средние века минерал пиролюзит.

Нахождение в природе. Марганец в свободном состоянии в природе не встречается и по распространенности элементов в литосфере находится на пятом месте после железа. На его долю приходится 0,1% массы земной коры. Основной минерал, в виде которого марганец встречается в рудах, — пиролюзит MnO_2 .

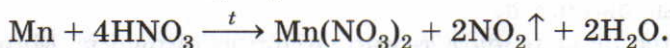
Получение. Наиболее чистый марганец получают электролизом водных растворов солей марганца (II). Для технических нужд его получают алюминотермией из оксидов.

Свойства. Марганец — это серебристо-белый металл, твердый и хрупкий. На воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. С железом марганец образует сплавы в любом соотношении компонентов.

В соединениях марганец проявляет широкий спектр степеней окисления: +2, +3, +4, +6, +7. При взаимодействии с неметаллами образуются преимущественно соединения марганца в степени окисления +2:



Марганец взаимодействует с кислотами:



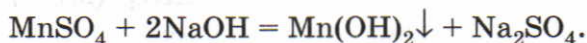
Подобно алюминию, он может восстанавливать металлы из их оксидов:



Применение. Основной потребитель марганца — черная металлургия, где его применяют для раскисления и легирования сталей. Его также используют в электроаккумуляторах и батареях.

Соединения марганца. Марганец образует ряд оксидов и гидроксидов, кислотно-основные свойства которых зависят от его степени окисления.

Оксид марганца (II) MnO — это порошок зеленовато-серого цвета, нерастворимый в воде, имеет основной характер, как и соответствующий ему гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$, который выпадает в виде белого осадка при действии раствора щелочи на растворы солей марганца (II):



Оксид марганца (IV) MnO_2 — вещество черного цвета. При обычных условиях это наиболее устойчивый из всех оксидов. Является сильным окислителем:



Оксид марганца (IV) — амфотерный оксид, однако и кислотные, и основные свойства у него выражены очень слабо.

Оксид марганца (VI) и соответствующая ему марганцовистая кислота в свободном виде не получены, однако ее соли (манганаты) достаточно устойчивы.

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 — высший оксид марганца — тяжелое буро-зеленое маслянистое вещество, гигроскопичное и неустойчивое при нагревании. Это кислотный оксид, которому соответствует одна из самых сильных кислот — марганцовая кислота HMnO_4 , существующая только в растворе.

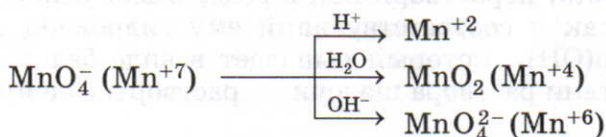
Соли марганца (II) в твердом виде обычно розового цвета. При действии окислителей в кислотной среде окисляются до Mn^{+4} или Mn^{+6} .

Соли марганца (IV) непрочные и проявляют окислительные свойства.

Манганаты имеют темно-зеленую окраску. Манганат калия K_2MnO_4 образуется при разложении перманганата калия:

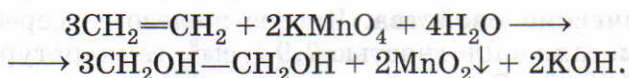


Перманганат калия — наиболее известная соль марганцовой кислоты. Это кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета, известное в быту как марганцовка. Эта соль применяется в лабораторном практикуме, промышленности, медицине и быту. Перманганат калия очень сильный окислитель и в зависимости от среды восстанавливается до соединений с разными степенями окисления:



Наиболее сильно окислительные свойства перманганата калия проявляются в кислотной среде. Спирт, ацетон, эфиры и другие органические соединения при соприкосновении со смесью твердого перманганата калия и концентрированной серной кислоты воспламеняются.

Окисление непредельных соединений разбавленными растворами перманганата калия — качественная реакция на кратные связи:



Железо

Железо — металл, известный человечеству с древних времен. Предполагают, что метеоритное железо, встречающееся на поверхности Земли, и было той формой этого металла, свойства и практическую важность которого оценил человек.

Греческое название железа «сидерос», по-видимому, связано с латинским «сидереус», что означает «звездный». Русское название «железо» произошло от славянского «лезо» — «лезвие».

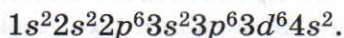
Нахождение в природе. Это самый распространенный из всех *d*-элементов металл в земной коре (четвертое место среди всех элементов): на его долю приходится 4,65% литосферы (по массе). В свободном состоянии железо обнаружено только в метеоритах. Известно около 300 минералов. Основными минералами, содержащими этот металл, являются магнитный железняк (магнетит) Fe_3O_4 , красный железняк (гематит) Fe_2O_3 , бурый железняк (лимонит) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сидерит FeCO_3 и пирит (железный, или серный, колчедан) FeS_2 .

Установлено, что огромное количество железа располагается в глубинных слоях Земли и ядро нашей планеты представляет собой сплав железа с никелем.

В биосфере железо — важнейший биоэлемент. Как вы знаете, оно входит в состав гемоглобина крови, при недостатке железа листья растений теряют окраску (хлороз).

Строение атома. В природе железо представлено четырьмя стабильными изотопами с массовыми числами 54, 56, 57 и 58, причем на долю ^{56}Fe приходится 91,6%.

Электронная конфигурация атома железа

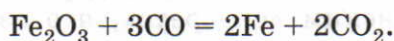


Анализируя эту формулу, можно прийти к выводу, что наиболее устойчивые конфигурации ионов железа

$3d^5 4s^0$ и $3d^0 4s^0$ соответствуют степеням окисления +3 и +8. Однако чаще всего встречаются соединения железа со степенями окисления +2 и +3, реже +6.

Физические свойства. Чистое железо — серебристо-белый металл с плотностью $7,9 \text{ г/см}^3$, температура плавления 153°C . Высокой тепло- и электропроводностью железо не отличается (в 6 раз меньше, чем у меди), зато обладает высокой пластичностью, легко намагничивается и размагничивается.

Получение железа (точнее, его важнейших сплавов — чугуна и стали). Чугун получают в доменных печах (из железной руды) пирометаллургией, восстановителем служит оксид углерода (II). Химизм процесса можно описать с помощью суммарного уравнения реакции:

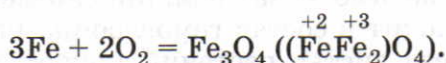


Затем из чугуна получают сталь.

С недавнего времени используют прямое восстановление железной руды продуктами конверсии природного газа. Продукт восстановления — губчатое железо — переплавляют в электропечах, минуя стадию получения чугуна, и получают сталь.

Химические свойства. Железо довольно активный металл. Восстановительные свойства оно проявляет по отношению к неметаллам, кислотам, катионам менее активных металлов.

В кислороде раскаленный порошок железа сгорает, разбрасывая красивые огненные звездочки наподобие бенгальского огня. При этом образуется смешанный оксид железа (II, III) — железная окалина:

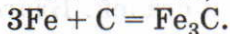
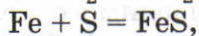
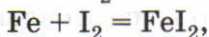
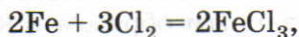


Во влажном воздухе железо довольно быстро окисляется с образованием гидратированного оксида железа (III) — ржавчины, которая не защищает металл от дальнейшего окисления, так как очень рыхлая, пористая, осыпается и не препятствует проникновению окислителя к поверхности металла. Схематично этот процесс можно отразить уравнением:



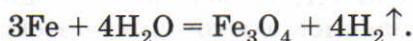
Очевидно, большую роль в этом процессе играет электрохимическая коррозия из-за наличия в железе примесей менее активных металлов. На это указывает тот факт, что высокочистое железо во влажном воздухе устойчиво.

Железо активно реагирует с хлором, а при нагревании и с другими неметаллами — иодом, серой, углеродом:

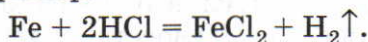


карбид железа,
цементит

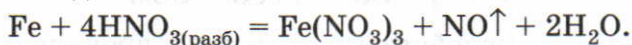
В отсутствие других окислителей (кислород, оксид углерода (IV)) железо при комнатной температуре с водой не реагирует. Однако реакция бурно протекает при действии перегретого пара на раскаленное железо (свыше 600 °C):



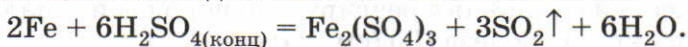
Железо легко реагирует с разбавленными неорганическими кислотами (кроме азотной) с образованием солей железа (II), например:



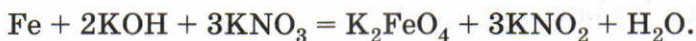
При действии разбавленной азотной кислоты железо окисляется до степени окисления +3:



В очень сильных окислительных средах (концентрированные азотная и серная кислоты) при комнатной температуре происходит пассивация железа. Однако при нагревании взаимодействие все-таки возможно:



Как ни странно, окислить свободное железо до степени окисления +6 удастся не с помощью таких мощных окислителей, как, например, концентрированная азотная кислота, а при сплавлении с нитратом калия и щелочью:



феррат калия

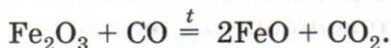
Железо способно вступать еще во многие интересные и практически важные реакции, например образовывать (в степени окисления 0!) нейтральный комплекс пентакарбонилжелезо:



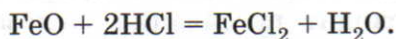
Применение. Чистое железо имеет весьма ограниченное применение, главным образом в качестве катализатора (губчатое железо) и изготовления магнитных лент. Более 90% всего производимого железа используют в виде сплавов — чугуна и сталей. Благодаря доступности и относительной дешевизне эти сплавы — основа множества конструкционных материалов. Магнитные свойства железа используют при изготовлении из его сплавов сердечников электромагнитов и якорей электромашин.

Соединения железа. Известно три оксида железа: FeO , Fe_2O_3 и смешанный оксид Fe_3O_4 ($(\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$).

Оксид железа (II) — черный порошок, пирофорен (в мелкораздробленном состоянии способен самовоспламеняться). Ввиду того что довольно трудно «поймать и зафиксировать» соединения железа в степени окисления +2, получить FeO не удастся ни окислением железа, ни разложением соответствующего ему гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Получают оксид железа (II) восстановлением оксида железа (III):

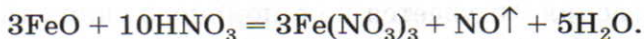


Он не взаимодействует с водой, проявляет слабо выраженные амфотерные свойства, легко реагирует с кислотами:

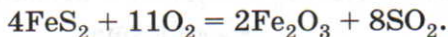


В жестких условиях реагирует с щелочами, аналогично гидроксиду железа (II) (см. далее).

Проявляет восстановительные свойства:



Оксид железа (III) — порошок красно-бурого цвета. В промышленности его получают хорошо вам знакомой реакцией обжига пирита:



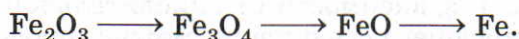
Проявляет слабоамфотерные свойства. Хорошо растворяется в кислотах с образованием солей Fe^{3+} :



При сплавлении с щелочами образует соли ферриты:



При нагревании оксид железа (III) восстанавливается водородом или оксидом углерода (II). Последний процесс лежит в основе промышленного получения чугуна из железных руд:



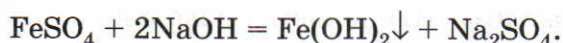
Оксид железа (II, III) выделяют из природного минерала магнетита.

При взаимодействии с неокисляющими кислотами образует смесь солей железа:

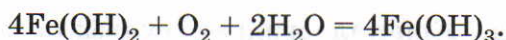


Оксиды железа используют в качестве сырья для доменного процесса, как пигмент красок (например, железный сурик) и эмалей, а также для получения ферритов.

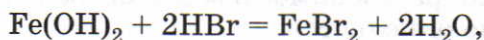
Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ можно получить обменной реакцией между растворимой в воде солью железа (II) и щелочью:



Свежевыпавший осадок имеет серовато-зеленую окраску, но быстро темнеет вследствие окисления:



Проявляет в очень жестких условиях слабые амфотерные свойства с преобладанием основных:



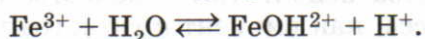
тетрагидроксоферрит (II)
натрия

Гидроксид железа (III). Добавление щелочи к растворам солей железа (III) приводит к образованию бурокоричневой желеобразной массы, которую принято назы-

вать гидроксидом железа (III) и обозначать формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Более правильно рассматривать это соединение как гидратированный оксид $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При нагревании он разлагается с образованием оксида железа (III). Проявляет амфотерные свойства: растворяется в кислотах с образованием солей железа (III) и растворах щелочей с образованием комплексных гидроксоферритов.

В растворе соли железа (III) значительно более устойчивы, чем соли железа (II). Последние в присутствии кислорода воздуха или других окислителей превращаются в соли железа (III).

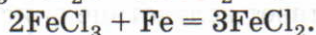
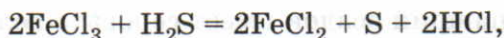
Хлориды. В зависимости от окислительной способности хлорсодержащего соединения можно получить хлориды железа (II) и (III). Свободный хлор как более сильный окислитель реагирует с металлическим железом, как вы уже знаете, с образованием FeCl_3 . С соляной кислотой или газообразным хлороводородом образуется хлорид железа (II). Эти растворимые в воде вещества, соответственно бурого и бледно-зеленого цвета, гидролизуются, поэтому их растворы имеют кислотную реакцию, например:



Хлорид железа (II) проявляет сильные восстановительные свойства:



а хлорид железа (III) является довольно сильным окислителем:



Сульфаты. Кристаллогидрат сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — железный купорос, наиболее распространенная соль железа (II). Это светло-зеленое кристаллическое вещество, растворимое в воде, на воздухе и в растворе постепенно окисляется.

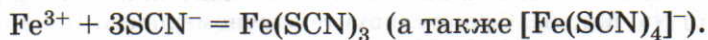
Сравнительно устойчивы двойные соли: соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{+2}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Ферраты. Соли щелочных металлов, содержащие феррат-анион: Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 . Они имеют пурпурно-красную окраску, являются сильными окислителями (способны окислить аммиак до азота).

Железоаммонийные квасцы используют для очистки сточных вод предприятий, в качестве протравы при крашении тканей. С помощью раствора хлорида железа (III) травят электрические платы, т. е. удаляют тонкий слой металлической меди. Галогениды железа (III) — эффективные катализаторы в органическом синтезе. Соль Мора используется в аналитической химии.

Комплексные соединения железа. Вам известны некоторые примеры комплексных соединений железа — это желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$ и красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$, применяемые в аналитической химии для обнаружения соответственно катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , с которыми они образуют нерастворимые комплексные соединения интенсивно синего цвета.

Комплексы Fe^{3+} с роданид-анионом SCN^- окрашены в интенсивный красный цвет, их образование используют как чувствительный тест для обнаружения и количественного определения катиона железа (III) в растворах:

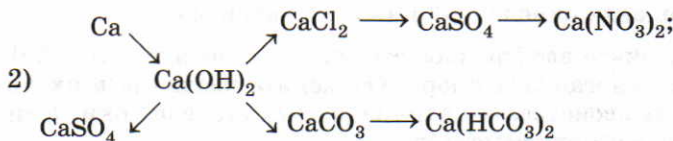
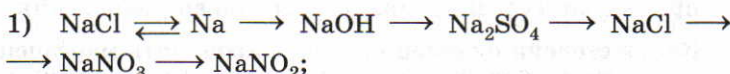


Комплексными органическими соединениями являются пентакарбонилжелезо, гемоглобин и др. Некоторые из них имеют интересные магнитные свойства, другие используются для лечения и профилактики недостатка железа в крови, в цветной фотографии, аналитической химии (вспомните качественную реакцию на фенол).

.....

- 1 Как связаны строение атомов металлов и расположение их в главных и побочных подгруппах Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева?
- 2 Почему щелочные и щелочноземельные металлы имеют в соединениях единственную степень окисления: +1 и +2 соответственно, а металлы побочных подгрупп, как правило, проявляют в соединениях разные степени окисления?
- 3 Какие степени окисления может проявлять марганец? Какие оксиды и гидроксиды соответствуют марганцу в этих степенях окисления? Каков их характер?
- 4 Сравните электронное строение атомов элементов VII группы: марганца и хлора. Объясните различие в их химических свойствах и наличие разных степеней окисления атомов у обоих элементов.

- 5 Почему положение металлов в электрохимическом ряду напряжений не всегда соответствует их положению в Периодической системе Д. И. Менделеева?
- 6 Какой металл в следующем ряду является наиболее активным: Fe, Zn, Mn, K, Au? Поясните ответ.
- 7 Ионы какого металла обладают наиболее выраженными окислительными свойствами: Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ag^{+} ?
- 8 Имеются следующие сплавы: а) алюминий (Ni, Al, Mn, Si); б) бронза (Cu, Sn, Al, Pb, Cr, Si, Be); в) мельхиор (Cu, Ni, Fe, Mn); г) нихром (Ni, Cr, Al, Si); д) хромель (Ni, Cr, Co, Fe). Выберите сплав, полностью растворяющийся в разбавленной серной кислоте. Напишите уравнения химических реакций.
- 9 Составьте уравнения реакций натрия и магния с уксусной кислотой. В каком случае и почему скорость реакции будет больше?
- 10 Составьте формулы и сравните характер оксидов и гидроксидов следующих химических элементов: а) Be, Mg и Ca; б) Na, Mg, Al. Сформулируйте закономерности Периодической системы Д. И. Менделеева, которые можно подтвердить данными примерами.
- 11 Какие способы получения металлов вы знаете? В чем состоит сущность всех способов?
- 12 Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций получения:
а) меди из оксида меди (II) с помощью углерода и оксида углерода (II);
б) кадмия из оксида кадмия (II) и марганца из оксида марганца (IV) с помощью водорода;
в) хрома из оксида хрома (III) с помощью алюминия.
- 13 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



- 23 Составьте уравнения реакций электролиза хлорида бария:
а) в расплаве; б) в растворе.
- 24 Составьте уравнения электролиза водных растворов солей:
а) K_3PO_4 ; б) MnI_2 . Электроды графитовые.
- 25 Составьте уравнения электролиза водных растворов веществ, формулы которых: а) $Ba(OH)_2$; б) $SrCl_2$; в) $CuCl_2$; г) HCl ; д) $Cr(NO_3)_3$. Анод нерастворимый.
- 26 Составьте уравнения электролиза водного раствора нитрата серебра $AgNO_3$: а) с медными электродами; б) с графитовыми электродами.
Чем отличаются эти процессы? Поясните ответ.
- 27 Определите последовательность катодных процессов в случае электролиза водного раствора, содержащего смесь солей $Cu(NO_3)_2$ и $AgNO_3$, с инертными электродами.
- 28 К раствору, содержащему 27 г хлорида меди (II), добавили 14 г железных опилок. Вычислите массу меди, которая выделилась в результате этой реакции.
Ответ: 12,8 г.
- 29 Вычислите массу сульфата цинка, который можно получить при взаимодействии избытка цинка с 500 мл 20%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,14 г/мл.
Ответ: 187,2 г.
- 30 Медную пластинку массой 100 г поместили в раствор нитрата ртути $Hg_2(NO_3)_2$ с массовой долей 20% и массой 131,5 г. Определите массу пластинки после окончания реакции.
Ответ: 116,9 г.
- 31 При обработке 8 г смеси магния и оксида магния соляной кислотой выделилось 5,6 л водорода (н. у.). Вычислите массовую долю (в %) магния в исходной смеси.
Ответ: 75%.
- 32 При взаимодействии 8 г смеси железа и магния с соляной кислотой выделилось 4,48 л водорода (н. у.). Сколько граммов железа и магния содержалось в смеси?
Ответ: 5,6 г Fe, 2,4 г Mg.
- 33 Минерал содержит 72,36% железа и 27,64% кислорода. Определите его формулу.
Ответ: $(Fe^{+2}Fe^{+3})_2O_4$.
- 34 Определите массовую долю (в %) углерода в стали (сплав железа с углеродом), если при сжигании ее навески массой 10 г в токе кислорода было собрано 0,28 л оксида углерода (IV) (н. у.).
Ответ: 1,5%.

- 35** Образец натрия массой 0,5 г поместили в воду. На нейтрализацию полученного раствора израсходовали 51,1 г 1,5%-й соляной кислоты. Вычислите массовую долю (в %) натрия в образце.
Ответ: 96,6%.
- 36** Сплав меди и алюминия обработали избытком раствора гидроксида натрия, при этом выделился газ объемом 1,344 л (н. у.). Остаток после реакции растворили в азотной кислоте, затем раствор выпарили и прокалили до постоянной массы, которая оказалась равной 0,4 г. Определите массы металлов в сплаве и их массовые доли.
Ответ: 1,08 г Al, 0,32 г Cu, или 77,14% Al и 22,86% Cu.
- 37** Вычислите массу чугуна, содержащего 94% железа, которую можно получить из 1 т красного железняка (Fe_2O_3), содержащего 20% примесей.
Ответ: 595,74 кг.

§ 19 Неметаллы

Химические элементы-неметаллы

Вы, очевидно, помните, что самой первой научной классификацией химических элементов было деление их на металлы и неметаллы. Эта классификация не потеряла своей значимости и в настоящее время.

Неметаллы — это химические элементы, для атомов которых характерна способность принимать электроны до завершения внешнего слоя благодаря наличию, как правило, на внешнем электронном слое четырех и более электронов и малому радиусу атомов по сравнению с атомами металлов.

Это определение оставляет в стороне химические элементы VIII группы главной подгруппы Периодической системы Д. И. Менделеева — инертные, или благородные, газы, атомы которых имеют заверченный внешний электронный слой. Электронная конфигурация атомов этих элементов такова, что их нельзя отнести ни к металлам, ни к неметаллам. Они являются теми объектами, которые в естественной системе четко разделяют элементы на металлы и неметаллы, занимая между ними пограничное положение.

Инертные, или благородные, газы («благородство» выражается в инертности) достаточно часто относят к не-металлам, но лишь чисто формально, по физическим признакам. Эти вещества сохраняют газообразное состояние вплоть до очень низких температур. Так, гелий He не переходит в жидкое состояние при температуре $-268,9^{\circ}\text{C}$.

Инертность в химическом отношении у этих элементов относительна.

Для ксенона и криптона известны соединения с фтором (KrF_2 , XeF_2 , XeF_4) и кислородом и др. Несомненно, при образовании этих соединений инертные газы выступали в роли восстановителей.

Из определения понятия «неметаллы» следует, что для их атомов характерны высокие значения электроотрицательности. Неметаллы — это элементы главных подгрупп, преимущественно *p*-элементы, исключение составляет водород — *s*-элемент.

Все химические элементы-неметаллы (кроме водорода) занимают в Периодической системе Д. И. Менделеева верхний правый угол, образуя треугольник, вершиной которого является фтор F, а основанием — диагональ B—At.

Однако следует особо остановиться на двойственном положении водорода в Периодической системе: в I и VII группах главных подгрупп. Это не случайно. С одной стороны, атом водорода, подобно атомам щелочных металлов, имеет на внешнем (и единственном для него) электронном слое один электрон (электронная конфигурация $1s^1$), который он способен отдавать, проявляя свойства восстановителя. В большинстве своих соединений водород, как и щелочные металлы, проявляет степень окисления +1. Но отдача электрона атомом водорода происходит труднее, чем у атомов щелочных металлов.

С другой стороны, атому водорода, как и атомам галогенов, для завершения внешнего электронного слоя недостает одного электрона, поэтому атом водорода может принимать один электрон, проявляя свойства окислителя и характерную для галогена степень окисления -1 в гидридах — соединениях с металлами, подобных со-

единениям металлов с галогенами — галогенидам. Но присоединение одного электрона к атому водорода происходит труднее, чем у галогенов.

При обычных условиях водород H_2 — газ. Его молекула, подобно галогенам, двухатомна.

У атомов неметаллов преобладают окислительные свойства, т. е. способность присоединять электроны. Эту способность характеризует значение электроотрицательности, которая закономерно изменяется в периодах и подгруппах Периодической системы Д. И. Менделеева (рис. 48).

Фтор — самый сильный окислитель, его атомы в химических реакциях не способны отдавать электроны, т. е. проявлять восстановительные свойства.

Другие неметаллы могут проявлять восстановительные свойства, хотя и в значительно более слабой степени по сравнению с металлами; в периодах и подгруппах их восстановительная способность изменяется в обратном порядке по сравнению с окислительной.

Конфигурация внешнего электронного слоя

	$1s^1$	$2s^2 2p^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$
1 H						
2		<u>B</u>	<u>C</u> *	N	O*	F
3			<u>Si</u> *	P*	S*	Cl
4				As*	<u>Se</u> *	Br
5					<u>Te</u> *	I
6						At

В периоде:

- заряд ядра *увеличивается*;
- радиус атома *уменьшается*;
- число электронов на внешнем слое *увеличивается*;
- электроотрицательность *увеличивается*;
- окислительные свойства *усиливаются*;
- неметаллические свойства *усиливаются*

В главной подгруппе:

- заряд ядра *увеличивается*;
- радиус атома *увеличивается*;
- число электронов на внешнем слое *не изменяется*;
- электроотрицательность *уменьшается*;
- окислительные свойства *ослабевают*;
- неметаллические свойства *ослабевают*

Рис. 48. Элементы-неметаллы и их свойства

Si, Te, B, H, P, As, I, Se, C, S, Br, Cl, N, O, F

Значения электроотрицательности атомов элементов-неметаллов увеличиваются. Окислительные свойства усиливаются

Восстановительные свойства усиливаются

Элементов-неметаллов всего 16! Совсем немного, если учесть, что известно 114 элементов. Два элемента-неметалла составляют 76% от массы земной коры. Это кислород (49%) и кремний (27%). В атмосфере содержится 0,03% от массы кислорода в земной коре. Неметаллы составляют 98,5% от массы растений, 97,6% от массы тела человека. Шесть неметаллов — C, H, O, N, P и S — биогенные элементы, образующие важнейшие органические вещества живой клетки: белки, жиры, углеводы, нуклеиновые кислоты. В состав воздуха входят простые и сложные вещества, также образованные элементами-неметаллами (кислород O_2 , азот N_2 , углекислый газ CO_2 , водяные пары H_2O и др.).

Водород — главный элемент Вселенной. Многие космические объекты (газовые облака, звезды, в том числе и Солнце) более чем наполовину состоят из водорода. На Земле его, включая атмосферу, гидросферу и литосферу, только 0,88%. Но это по массе, а атомная масса водорода очень мала. Поэтому небольшое содержание его только кажущееся, и из каждых 100 атомов на Земле 17 — атомы водорода.

Простые вещества — неметаллы

Строение. Физические свойства

В простых веществах атомы неметаллов связаны ковалентной неполярной связью. Благодаря этому формируется более устойчивая электронная система, чем у изолированных атомов. При этом образуются одинарные (например, в молекулах водорода H_2 , галогенов F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2), двойные (например, в молекулах серы S_2), тройные (например, в молекулах азота N_2) ковалентные связи.

Как вам уже известно, простые вещества — неметаллы могут иметь:

1. **Молекулярное строение.** При обычных условиях большинство таких веществ представляют собой газы (H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , O_3) или твердые вещества (I_2 , P_4 , S_8) и лишь единственный — бром (Br_2) является жидкостью. Все эти вещества молекулярного строения, поэтому летучи. В твердом состоянии они легкоплавки из-за слабого межмолекулярного взаимодействия, удерживающего их молекулы в кристалле, и способны к возгонке.

2. **Атомное строение.** Эти вещества образованы длинными цепями атомов (C_n , B_n , Si_n , Se_n , Te_n). Из-за большой прочности ковалентных связей они, как правило, имеют высокую твердость, и любые изменения, связанные с разрушением ковалентной связи в их кристаллах (плавление, испарение), совершаются с большой затратой энергии. Многие такие вещества имеют высокие температуры плавления и кипения, а летучесть их весьма мала. (На рисунке 48 подчеркнуты символы тех элементов-неметаллов, которые образуют только атомные кристаллические решетки.)

Многие элементы-неметаллы образуют несколько простых веществ — **аллотропных модификаций**. Как вы помните, это свойство атомов называют **аллотропией**. Аллотропия может быть связана и с разным составом молекул (O_2 , O_3), и с разным строением кристаллов. Аллотропными модификациями углерода являются графит, алмаз, карбин, фуллерен (рис. 49).

Элементы-неметаллы, обладающие свойством аллотропии, обозначены на рисунке 48 на с. 263 звездочкой. Так что простых веществ — неметаллов гораздо больше, чем химических элементов-неметаллов.

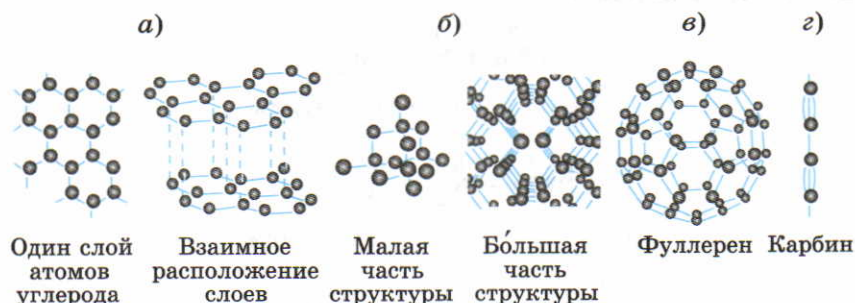


Рис. 49. Кристаллические структуры аллотропных модификаций углерода: а — графит; б — алмаз; в — фуллерен; г — карбин

Вы знаете, что для большинства металлов, за редким исключением (золото, медь и некоторые другие), характерна серебристо-белая окраска. А вот у простых веществ — неметаллов гамма цветов значительно разнообразнее: P, Se_{аморф} — красные; B_{аморф} — коричневый; O_{2(ж)} — голубой; Si, As_{мет} — серые; P₄ — бледно-желтый; I_{2(т)} — фиолетово-черный с металлическим блеском; Br_{2(ж)} — бурая жидкость; Cl_{2(г)} — желто-зеленый; F_{2(г)} — бледно-зеленый; S_{8(т)} — желтая.

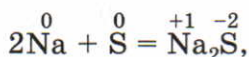
Несмотря на различия в физических свойствах неметаллов, все-таки нужно отметить и некоторые их общие черты. Все газообразные вещества, жидкий бром, а также типичные ковалентные кристаллы — диэлектрики, так как все внешние электроны их атомов использованы для образования химических связей. Кристаллы непластичны, и любая деформация вызывает разрушение ковалентных связей. Большинство неметаллов не имеют металлического блеска.

Химические свойства

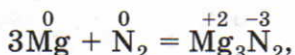
Как мы уже отмечали, для атомов неметаллов, а следовательно, и для образованных ими простых веществ характерны как окислительные, так и восстановительные свойства.

Окислительные свойства простых веществ — неметаллов.

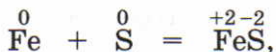
1. Окислительные свойства неметаллов проявляются в первую очередь при их взаимодействии с простыми веществами — металлами (как вы знаете, металлы всегда восстановители):



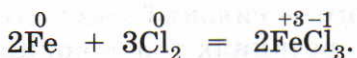
сульфид натрия



нитрид магния



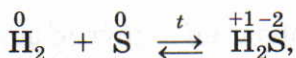
сульфид железа (II)



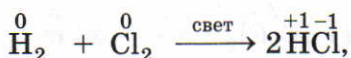
хлорид железа (III)

Окислительные свойства хлора Cl_2 выражены сильнее, чем у серы S , поэтому и металл железо, который имеет в соединениях устойчивые степени окисления +2 и +3, окисляется им до более высокой степени окисления.

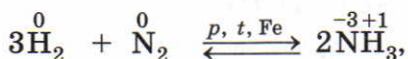
2. Большинство неметаллов проявляют окислительные свойства при взаимодействии с водородом. В результате образуются летучие водородные соединения.



сероводород

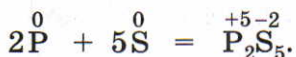


хлороводород



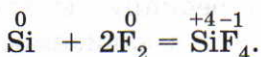
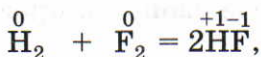
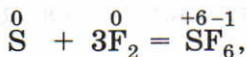
аммиак

3. Любой неметалл выступает в роли окислителя в реакциях с теми неметаллами, которые имеют меньшее значение электроотрицательности:



сульфид
фосфора (V)

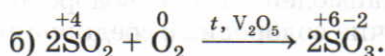
Электроотрицательность серы больше, чем у фосфора, поэтому в данной реакции она проявляет окислительные свойства.



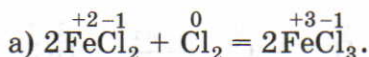
Фтор F_2 — самый сильный окислитель из неметаллов, проявляет в реакциях только окислительные свойства.

4. Окислительные свойства неметаллы проявляют и в реакциях с некоторыми сложными веществами.

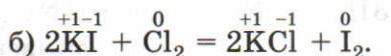
Отметим в первую очередь окислительные свойства неметалла кислорода в реакциях со сложными веществами:



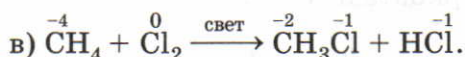
Не только кислород, но и другие неметаллы также могут быть окислителями в реакциях со сложными веществами — неорганическими (а, б) и органическими (в, г):



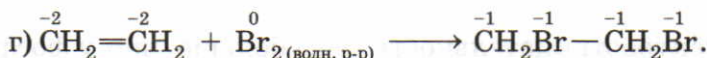
Сильный окислитель хлор Cl_2 окисляет хлорид железа (II) в хлорид железа (III);



Хлор Cl_2 , как более сильный окислитель, вытесняет иод I_2 в свободном виде из раствора иодида калия;



Галогенирование метана — характерная реакция для алканов;



Вы помните, конечно, качественную реакцию на непредельные соединения — обесцвечивание бромной воды.

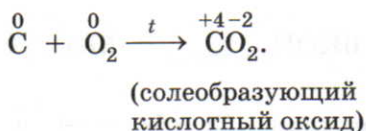
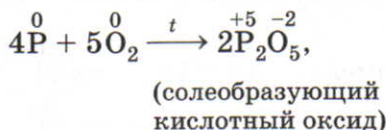
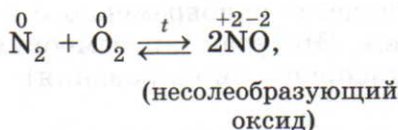
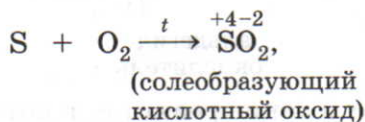
Восстановительные свойства простых веществ — неметаллов.

При рассмотрении реакций неметаллов друг с другом мы уже отмечали, что в зависимости от значений их

электроотрицательности один из них проявляет свойства окислителя, а другой — свойства восстановителя.

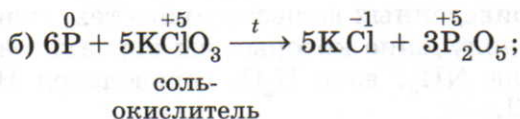
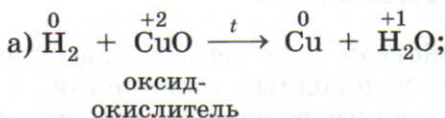
1. По отношению к фтору все неметаллы (даже кислород) проявляют восстановительные свойства.

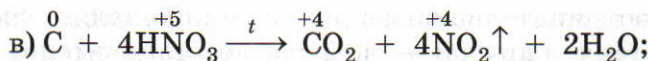
2. Разумеется, неметаллы, кроме фтора, служат восстановителями при взаимодействии с кислородом:



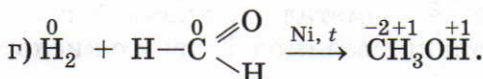
В результате реакций образуются оксиды неметаллов: несолеобразующие и солеобразующие кислотные. И хотя галогены непосредственно с кислородом не соединяются, известны их оксиды $\text{Cl}_2\text{O}^{+1-2}$, ClO_2^{+4-2} , $\text{Cl}_2\text{O}_7^{+7-2}$, $\text{Br}_2\text{O}^{+1-2}$, BrO_2^{+4-2} , $\text{I}_2\text{O}_5^{+5-2}$ и др., которые получают косвенным путем.

3. Многие неметаллы могут выступать в роли восстановителя в реакциях со сложными веществами-окислителями:



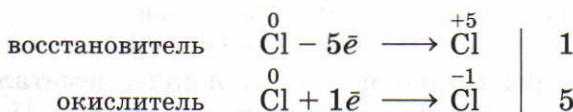
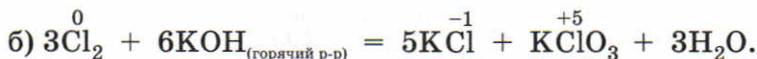
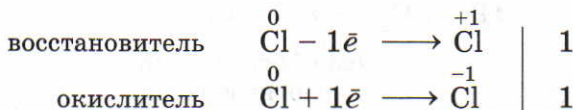
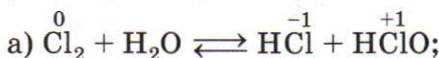


кислота-
окислитель



альдегид-
окислитель

Существуют и такие реакции, в которых один и тот же неметалл является одновременно и окислителем, и восстановителем. Это реакции самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования):



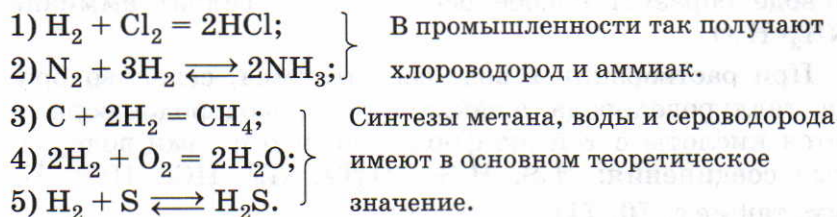
Итак, подведем итоги! Большинство неметаллов могут выступать в химических реакциях как в роли окислителя, так и в роли восстановителя (восстановительные свойства присущи одному только фтору F_2).

Водородные соединения неметаллов

Общим свойством всех неметаллов является образование летучих водородных соединений, в большинстве которых неметалл имеет низшую степень окисления.

Среди приведенных веществ много тех, свойства, применение и получение которых вы изучали ранее: метан CH_4 , аммиак NH_3 , вода H_2O , сероводород H_2S , хлороводород HCl .

Известно, что наиболее просто эти соединения можно получить непосредственно взаимодействием неметалла с водородом, т. е. синтезом:



Все водородные соединения неметаллов образованы ковалентными полярными связями, имеют молекулярное строение и при обычных условиях являются газами, кроме воды (жидкость).

Период	Группа				
	III	IV	V	VI	VII
2	B_2H_6^* диборан	CH_4^* метан	NH_3 аммиак	H_2O вода	HF фторо- водород
3		SiH_4^* силан	PH_3 фосфин	H_2S серо- водород	HCl хлоро- водород
4			AsH_3 арсин	H_2Se селено- водород	HBr бromo- водород
5				H_2Te теллу- водород	HI иодо- водород

* Боран (моноборан) BH_3 в индивидуальном состоянии не выявлен. Известны другие бораны: предельные и непредельные. Метан и силан — простейшие водородные соединения углерода и кремния.

Для водородных соединений неметаллов характерно различное отношение к воде. Метан и силан в ней практически нерастворимы. Аммиак при растворении в воде образует слабое основание — гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При растворении в воде сероводорода, селеноводорода, теллуридов, а также галогеноводородов образуются кислоты с той же формулой, что и сами водородные соединения: H_2S , H_2Se , H_2Te , HF , HCl , HBr , HI (см. также с. 70, 71).

Если сравнить кислотно-основные свойства водородных соединений, образованных неметаллами одного периода, например 2-го (NH_3 , H_2O , HF) или 3-го (PH_3 , H_2S , HCl), то можно сделать вывод о закономерном усилении их кислотных свойств и соответственно ослаблении основных. Это связано с тем, что увеличивается полярность связи $\text{Э}-\text{H}$ (где Э — неметалл).

Кислотно-основные свойства водородных соединений неметаллов одной подгруппы также отличаются. Например, в ряду галогеноводородов HF , HCl , HBr , HI прочность связи $\text{Э}-\text{H}$ уменьшается, так как увеличивается длина связи. В растворах HCl , HBr , HI диссоциируют практически полностью — это сильные кислоты, причем их сила увеличивается от HF к HI . При этом HF относится к слабым кислотам, что обусловлено еще одним фактором — межмолекулярным взаимодействием, образованием водородных связей:



Атомы водорода H связаны с атомами фтора F не только своей молекулы, но еще и соседней.

Обобщая сравнительную характеристику кислотно-основных свойств водородных соединений неметаллов, сделаем вывод об усилении кислотных и ослаблении основных свойств этих веществ по периодам и главным подгруппам с увеличением атомных номеров образующих их элементов.

Кроме рассмотренных свойств, водородные соединения неметаллов в окислительно-восстановительных

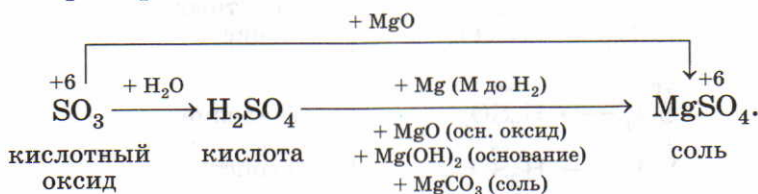
реакциях всегда проявляют свойства восстановителей, ведь в них неметалл имеет низшую степень окисления.

Оксиды неметаллов и соответствующие им гидроксиды

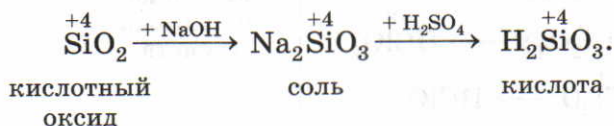
В оксидах неметаллов связь между атомами ковалентная полярная. Среди оксидов молекулярного строения есть газообразные CO_2 , SO_2 , N_2O , CO , NO и др., жидкие (летучие) SO_3 , N_2O_3 , твердые (летучие) P_2O_5 , N_2O_5 , SeO_2 . Твердый, очень тугоплавкий оксид SiO_2 — вещество с атомной кристаллической решеткой.

Оксиды неметаллов делят на две группы: несолеобразующие и солеобразующие. К несолеобразующим оксидам относятся SiO , N_2O , NO , NO_2 , CO . Все остальные оксиды неметаллов являются солеобразующими, кислотными. При растворении их в воде образуются *гидраты оксидов* — *гидроксиды*, по своему характеру являющиеся кислотами. Кислоты и кислотные оксиды в результате химических реакций образуют соли, в которых неметалл сохраняет степень окисления.

Например:

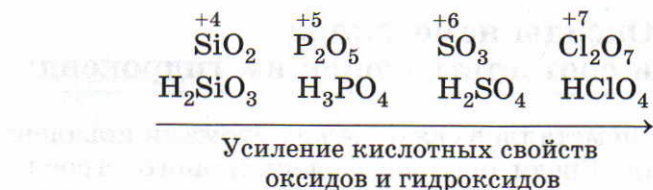


Кислотный оксид SiO_2 нерастворим в воде, но ему также соответствует гидрат в виде кислоты H_2SiO_3 и соли:

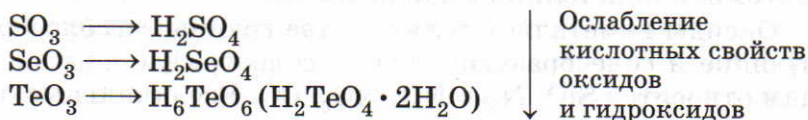


Оксиды и соответствующие им гидроксиды — кислоты, в которых неметалл проявляет степень окисления

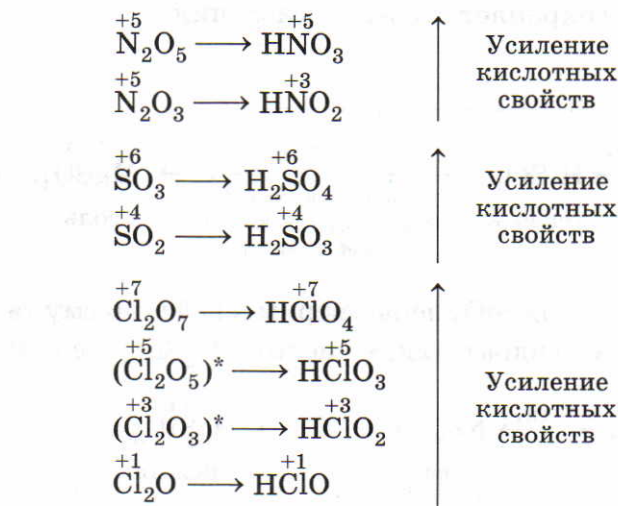
ния, равную номеру группы, т. е. высшее ее значение, называют **высшими**. Рассматривая Периодический закон, мы уже характеризовали их состав и свойства, например:



В пределах одной главной подгруппы, например VI группы, действует следующая закономерность изменения свойств высших оксидов и гидроксидов.

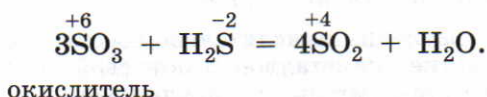
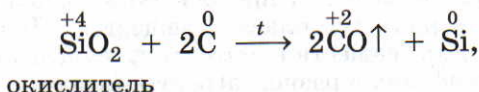


Если неметалл образует два или более кислотных оксидов, а значит, и соответствующих кислородсодержащих кислот, то их кислотные свойства усиливаются с увеличением степени окисления неметалла.



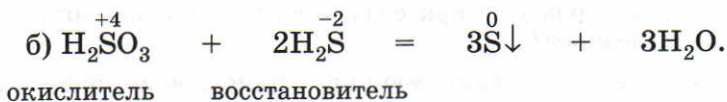
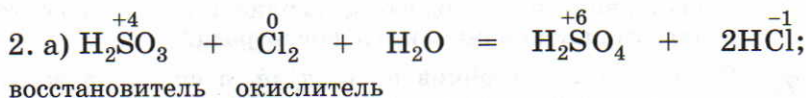
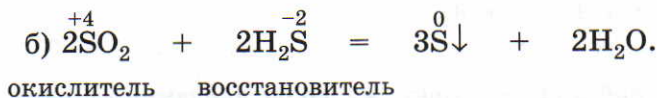
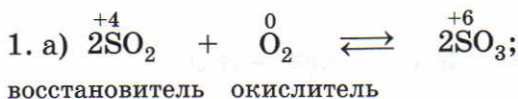
* Оксиды такого состава неизвестны; HClO_2 даже в водном растворе быстро разлагается.

Оксиды и кислоты, в которых неметалл имеет высокую степень окисления, могут проявлять только окислительные свойства.



Особенности сильнейших окислителей азотной кислоты $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$ и концентрированной серной кислоты $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ проявляются в реакциях с металлами, неметаллами, органическими веществами. Эти их свойства мы рассмотрим в § 20.

Оксиды и кислоты, где неметалл имеет промежуточную степень окисления, могут проявлять и окислительные, и восстановительные свойства.



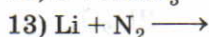
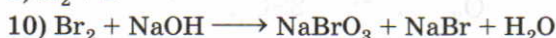
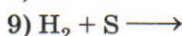
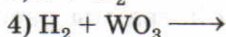
?

- 1 К каким электронным семействам относят элементы-неметаллы?
- 2 Какие химические элементы-неметаллы являются биогенными?

3 Какие факторы определяют валентные возможности атомов неметаллов? Рассмотрите их на примере атомов кислорода и серы.

4 Почему одни неметаллы при обычных условиях — газы, другие — твердые тугоплавкие вещества? Приведите примеры простых веществ-неметаллов, существующих при обычных условиях в разном агрегатном состоянии: а) газообразном; б) жидком; в) твердом.

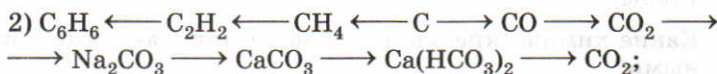
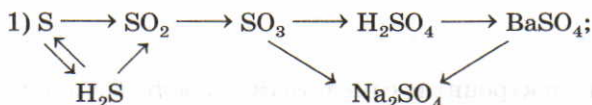
5 Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций с участием неметаллов. Какие свойства (окислительные или восстановительные) проявляют в этих реакциях неметаллы?

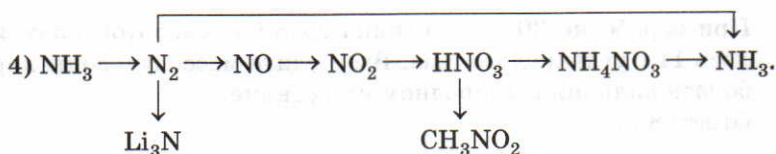
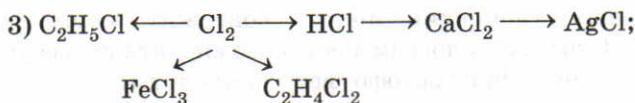


6 По какой причине очень сильно различаются температуры кипения воды и сероводорода, но близки между собой температуры кипения серо- и селеноводорода?

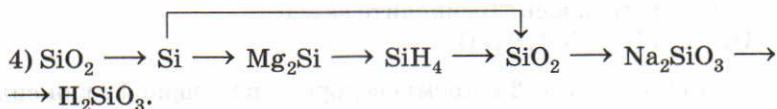
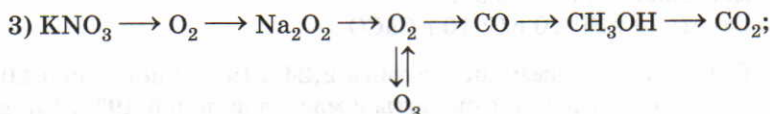
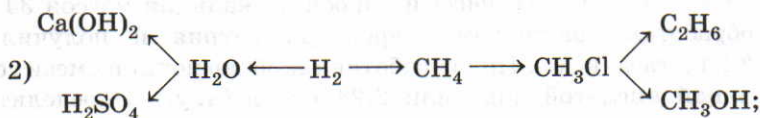
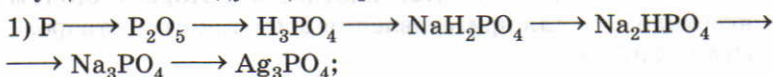
7 Почему метан устойчив на воздухе, а силан на воздухе самовозгорается; фтороводород устойчив к нагреванию, а иодоводород уже при слабом нагревании разлагается на иод и водород?

8 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие переходы:

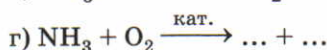
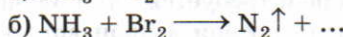
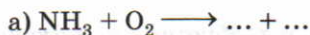




9 Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие переходы:



10 Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, в которых аммиак проявляет свойства восстановителя.



11 Объясните сходство и различие в свойствах оксида углерода (IV) CO_2 и оксида кремния (IV) SiO_2 ; угольной кислоты H_2CO_3 и кремниевой кислоты H_2SiO_3 .

12 Через раствор, содержащий 10 г едкого натра, пропустили 20 г сероводорода. Какая соль и в каком количестве получится?

Ответ: 0,25 моль NaHS .

- 13 Обогащенный хибинский апатит содержит в среднем 40% P_2O_5 . Сколько килограммов такого апатита потребуется для получения 98 кг ортофосфорной кислоты?
Ответ: 177,5 кг.
- 14 При обработке 30 г известняка соляной кислотой получилось 11 г углекислого газа. Вычислите массовую долю карбоната кальция в природном известняке.
Ответ: 83,3%.
- 15 Применяемая в медицине иодная настойка является 5%-м раствором кристаллического иода в этиловом спирте. Вычислите объем спирта, плотность которого 0,8 г/мл, необходимого для приготовления 250 г такого раствора.
Ответ: 297 мл.
- 16 Смесь кремния, графита и карбоната кальция массой 34 г обработали раствором гидроксида натрия и получили 22,4 л газа (н. у.). При обработке такой же порции смеси соляной кислотой получили 2,24 л газа (н. у.). Определите массовый состав смеси.
Ответ: 14 г Si; 10 г C; 10 г $CaCO_3$.
- 17 Газообразный аммиак объемом 2,24 л (н. у.) поглощен 20 г раствора фосфорной кислоты с массовой долей 49%. Какая соль образовалась? Вычислите ее массу.
Ответ: 11,5 г $NH_4H_2PO_4$.
- 18 При сжигании 6,2 г кремневодорода получено 12 г оксида кремния (IV) SiO_2 . Плотность исходного вещества по воздуху равна 2,14. Определите истинную формулу кремневодорода.
Ответ: Si_2H_6 .
- 19 Вычислите объем аммиака, который требуется для получения 6,3 т азотной кислоты, считая потери в производстве равными 5%.
Ответ: 2358 м³.
- 20 Из природного газа объемом 300 л (н. у.) с объемной долей метана в газе 96% получили ацетилен. Определите его объем, если выход продукта 65%.
Ответ: 93,6 л.
- 21 Определите структурную формулу углеводорода с плотностью паров по воздуху 1,862 и массовой долей углерода 88,9%. Известно, что углеводород взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра.

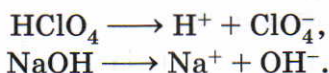
§ 20 Кислоты органические и неорганические

Вы уже знаете немало определений кислот как класса сложных веществ.

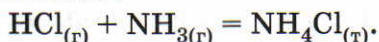
Кислотами называют сложные вещества, которые состоят из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотного остатка.

В свете теории электролитической диссоциации к кислотам относят электролиты, которые при диссоциации образуют катионы только одного типа — гидратированные ионы водорода.

Теория электролитической диссоциации объясняет кислотно-основные свойства водных растворов электролитов присутствием в них избытка ионов H^+ (точнее, H_3O^+) или OH^- :



Наряду с этим известны реакции, в которых вещества взаимодействуют как кислота и основание при отсутствии в них ионов водорода и гидроксид-ионов. Вспомните, например, образование хлорида аммония при взаимодействии газообразных хлороводорода и аммиака, известное вам как «дым без огня»:



В 1923 г. появилась протолитическая теория кислот и оснований Брёнстеда—Лоури, которая расширила представления о кислотах и основаниях, объяснила поведение веществ в водных и неводных (спиртовых, эфирных, аммиачных) растворах. Согласно этой теории,



кислоты — это молекулы или ионы, которые являются в данной реакции донорами катионов водорода H^+ , т. е. отдают их.

Соответственно



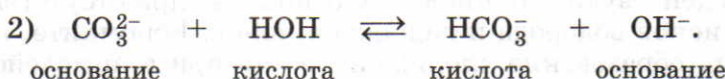
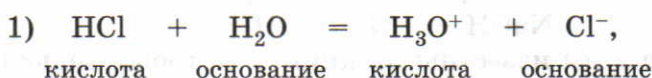
основания — это молекулы или ионы, которые принимают катионы H^+ , т. е. являются акцепторами H^+ .

В реакции получения хлорида аммония хлороводород отдает катион водорода H^+ аммиаку, следовательно, хлороводород HCl ведет себя как кислота, а NH_3 — как основание.

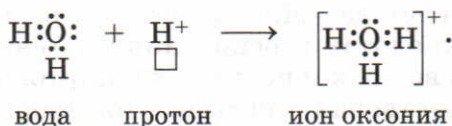
Так как атом водорода состоит только из протона и электрона, то катион водорода H^+ представляет собой протон, поэтому *кислоту иногда называют донором* протонов, а основание — акцептором** протонов.*

Очевидно, вам теперь стала понятной и этимология названия теории — протолитическая (синтез терминов «протон» и «электролит»).

С точки зрения теории кислот и оснований Брэнстеда—Лоури распад электролита на ионы (1) и гидролиз по аниону (2) рассматривают как кислотно-основное взаимодействие электролитов и воды:



В реакции (1) H_2O ведет себя как основание — присоединяет протон (H^+) и образует ион оксония по донорно-акцепторному механизму:



Ион оксония H_3O^+ и сам может играть роль кислоты — отдавать H^+ и превращаться в молекулу воды.

Теперь, когда вы познакомились с более широким взглядом на природу кислотно-основных свойств химических соединений, сделаем обобщение сведений о классе кислот, рассмотрев классификацию и свойства неорганических и органических кислот (табл. 18).

* В переводе с лат. donare — дарить.

** В переводе с лат. accipere — получать.

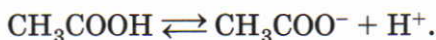
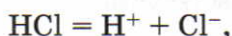
Признаки классификации	Группы кислот	Пример
Наличие кислорода	Кислородсодержащие	H_2SO_4 , HNO_3 , карбоновые кислоты, например предельные $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$
	Бескислородные	H_2S , HCl , HBr
Основность (число атомов Н в молекуле, способных замещаться на металл)	Одноосновные	HCl , HNO_3 , CH_3COOH
	Двухосновные	H_2S , H_2SO_4 , $\text{HOOC}-\text{COOH}$ щавелевая кислота
	Трехосновные	H_3PO_4
Растворимость	Растворимые	H_2SO_4 , HNO_3 , HCOOH , CH_3COOH
	Нерастворимые	H_2SiO_3 , жирные кислоты, например пальмитиновая $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ и стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$
Летучесть	Летучие	HCl , H_2S , CH_3COOH
	Нелетучие	H_2SO_4 , H_2SiO_3 , высшие жирные кислоты
Степень электролитической диссоциации	Сильные ($\alpha \rightarrow 1$)	H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , HClO_4
	Слабые ($\alpha \rightarrow 0$)	H_2S , H_2CO_3 , CH_3COOH

Признаки классификации	Группы кислот	Пример
Стабильность	Стабильные	H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl
	Нестабильные	H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3

Свойства кислот

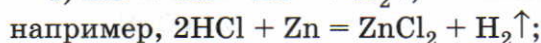
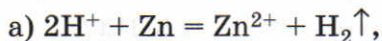
Кислый вкус, действие на индикаторы, электрическая проводимость, взаимодействие с металлами, основными и амфотерными оксидами, основаниями и солями, образование сложных эфиров со спиртами — эти свойства являются общими для неорганических и органических кислот.

1. В воде кислоты диссоциируют на катионы водорода и анионы кислотных остатков, например:



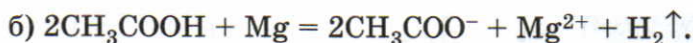
Растворы кислот изменяют цвет индикаторов: лакмуса — в красный, метилового оранжевого — в розовый, цвет фенолфталеина не изменяют.

2. Растворы кислот реагируют с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, при соблюдении ряда условий, важнейшим из которых является образование в результате реакции растворимой соли. Рассматривая это свойство неорганических и органических кислот, подчеркнем, что взаимодействие HNO_3 и H_2SO_4 (конц.) с металлами (табл. 19) протекает иначе, но эти особенности указанных кислот будут объяснены несколько позднее.



Простое Кис- веще- ство лоты	Mg	Al	Zn	Fe	Cr	Cu	P	S
HNO_3 разбав- ленная	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ NH_4NO_3 N_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ NH_4NO_3 N_2	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ NH_4NO_3 N_2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ N_2O	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ NO	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ NO	H_3PO_4 NO	H_2SO_4 NO
HNO_3 конц.	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ N_2O	Пассиви- рует	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ NO_2	Пассиви- рует	Пассиви- рует	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ NO_2	H_3PO_4 NO_2	H_2SO_4 NO_2
H_2SO_4 разбав- ленная	MgSO_4 H_2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ H_2	ZnSO_4 H_2	FeSO_4 H_2	CrSO_4 H_2	—	—	—
H_2SO_4 конц. горячая*	MgSO_4 H_2S	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ H_2S	ZnSO_4 H_2S S	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ SO_2 S	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ SO_2	CuSO_4 SO_2	H_3PO_4 SO_2	SO_2 H_2O

* Концентрированная серная кислота на холоде пассивирует алюминий, железо, хром.



уксусная кислота

ацетат-ион

3. Неорганические и органические кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами при условии, что образуется растворимая соль:



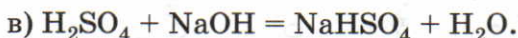
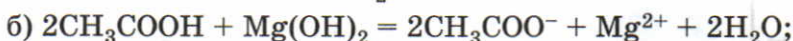
например, $2\text{HCl} + \text{ZnO} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$;



4. И те и другие кислоты вступают в реакцию с основаниями. Многоосновные кислоты могут образовывать как средние, так и кислые соли (это реакции нейтрализации):

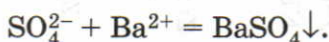
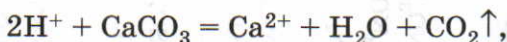


например, $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$;

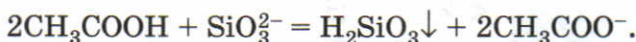


кислая соль

5. Реакция между кислотами и солями идет только в том случае, если образуется газ или осадок:

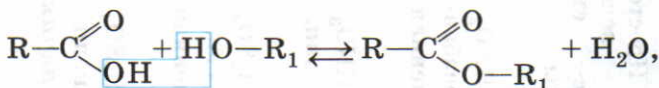


Аналогично с уксусной кислотой:



Взаимодействие фосфорной кислоты H_3PO_4 с известняком прекратится из-за образования на поверхности последнего нерастворимого осадка фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

6. Сложные эфиры образуют не только органические кислоты согласно общему уравнению:



кислота

спирт

сложный эфир

но и неорганические кислоты, например азотная и серная:



метанол азотная кислота метилнитрат

Аналогичная реакция с участием двух и трех гидроксогрупп целлюлозы при ее нитровании приводит к получению сложных эфиров: ди- и тринитроцеллюлозы — необходимых веществ для производства бездымного пороха.

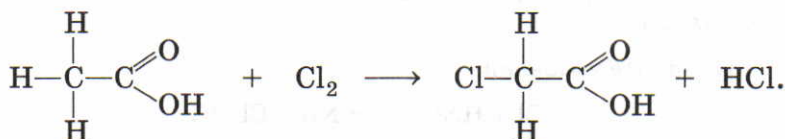
Вместе с тем отдельные представители минеральных и органических кислот имеют и особые свойства.

Особенности свойств азотной HNO_3 и концентрированной серной H_2SO_4 (конц.) кислот обусловлены тем, что при их взаимодействии с простыми веществами (металлами и неметаллами) окислителями будут выступать не катионы H^+ , а нитрат- и сульфат-ионы. Логично ожидать, что в результате таких реакций образуется не водород H_2 , а получаются другие вещества: обязательно соль и вода, а также один из продуктов восстановления нитрат- или сульфат-ионов в зависимости от концентрации кислот, положения металла в ряду напряжений и условий реакции (температуры, степени измельченности металла и т. д.).

Следует отметить, что третий продукт реакции металлов с этими кислотами часто образуется в «букете» — смеси с другими продуктами, но мы в таблице 19 указали преобладающие продукты.

Эти особенности химического поведения HNO_3 и H_2SO_4 (конц.) наглядно иллюстрируют тезис теории химического строения о взаимном влиянии атомов в молекулах веществ. Его можно проследить и на примере свойств органических кислот, например уксусной и муравьиной.

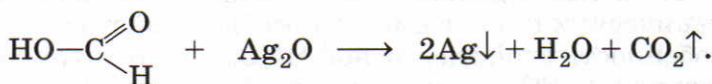
Уксусная кислота CH_3COOH , как и другие карбоновые кислоты, содержит в молекуле углеводородный радикал. В нем возможны реакции замещения атомов водорода атомами галогенов:



хлоруксусная кислота

Под влиянием атомов галогена в молекуле кислоты ее степень диссоциации сильно повышается. Например, хлоруксусная кислота почти в 100 раз сильнее уксусной (почему?).

Муравьиная кислота HCOOH , в отличие от уксусной, не имеет в молекуле углеводородного радикала. Вместо него она содержит атом водорода, а потому является веществом с двойственной функцией — альдегидокислотой и, в отличие от других карбоновых кислот, дает реакцию «серебряного зеркала»:



муравьиная (аммиачный р-р)
кислота

Образующаяся угольная кислота H_2CO_3 распадается на воду и углекислый газ, который в избытке аммиака превращается в гидрокарбонат аммония.



- 1 Как природа кислоты влияет на степень электролитической диссоциации? Рассмотрите это влияние на примерах: а) азотной и азотистой кислот; б) хлорноватистой HClO и хлорной HClO_4 ; в) сернистой и серной кислот. Сделайте общий вывод.
- 2 Рассмотрите взаимное влияние атомов в молекуле пропионовой кислоты $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ по плану: а) влияние радикала на карбоксил; б) влияние карбоксила на радикал; в) влияние карбонила на гидроксил; г) влияние гидроксила на карбонил.
- 3 Расположите хлорпроизводные уксусной кислоты в порядке увеличения их силы. Объясните ответ.
- 4 Почему азотная и концентрированная серная кислоты ведут себя в реакциях с металлами иначе, чем, например, соляная?
- 5 Закончите уравнение



Рассмотрите процесс с позиций окисления-восстановления.

- 6 Сравните галогеноводородные кислоты HF и HCl по прочности их молекул и по силе. Поясните ответ.
- 7 Силу кислот характеризует не столько степень электролитической диссоциации, сколько константа диссоциации. Например, для сильных кислот $K_d > 1$, для средних — $10^{-4} < K_d < 1$, а для слабых — $K_d < 10^{-4}$. Используя справочники, распределите на три группы по силе кислоты, формулы которых: HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, H₂SO₃, HClO₃, H₂S, H₂SiO₃, H₃PO₄, HClO, HCOOH, HF, HNO₂, C₆H₅OH.
- 8 В 730 г 12% -й соляной кислоты растворили 33,6 л хлороводорода. Найдите массовую долю хлороводорода в полученном растворе.
Ответ: 18,14%.
- 9 В 820 г 0,5% -го раствора сернистой кислоты растворили еще 11,2 л сернистого газа. Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.
Ответ: 5,29%.

§ 21 Основания органические и неорганические

Понятие об основаниях и их классификация

На каждом этапе развития ваших химических знаний основания, как и кислоты, вы определяли по-разному.



Основания — это сложные вещества, в состав которых входят атомы металла, связанные с одной или несколькими гидроксогруппами (в зависимости от степени окисления металла).

С точки зрения теории электролитической диссоциации



основания — это электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве отрицательных ионов только гидроксид-анионы.

Наконец, в свете протолитической теории Брэнстеда—Лоури



основания — это молекулы или ионы, которые служат акцепторами катионов водорода H^+ (протонов).

Последнее определение более полное, так как оно позволяет включить в класс оснований фторид-ион, аммиак, амины и другие вещества, которые оказались бы за рамками этого класса, если опираться на первое и второе определения. Классификация оснований по различным признакам дана в таблице 20.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОСНОВАНИЙ

Таблица 20

Признак классификации	Группы оснований	Пример
Наличие кислорода	Кислородсодержащие	$KOH, Sr(OH)_2$
	Бескислородные	Аммиак NH_3 , амины, F^-
Кислотность (число групп OH^- в составе или число присоединяемых H^+)	Однокислотные	$NaOH$, гидроксид таллия (I) $TlOH$, NH_3, H_3C-NH_2
	Двухкислотные	$Ca(OH)_2, Mg(OH)_2$
	Трехкислотные	$La(OH)_3, Tl(OH)_3$
Растворимость в воде	Растворимые	$NaOH, KOH, Ba(OH)_2, H_3C-NH_2$, $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$
	Нерастворимые	$Cr(OH)_3, Mn(OH)_2, C_6H_5NH_2$

Признак классификации	Группы оснований	Пример
Степень электролитической диссоциации	Сильные ($\alpha \rightarrow 1$)	Щелочи LiOH — CsOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и TlOH
	Слабые ($\alpha \rightarrow 0$)	Нерастворимые основания, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Летучесть	Летучие	NH_3 , CH_3NH_2
	Нелетучие	Щелочи, нерастворимые основания
Стабильность	Стабильные	NaOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$
	Нестабильные	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \begin{cases} \nearrow \text{H}_2\text{O} \\ \searrow \text{NH}_3 \uparrow \end{cases}$

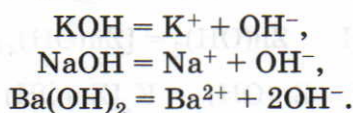
Характеризуя свойства оснований, мы рассмотрим отдельно свойства гидроксидов металлов — кислородсодержащих оснований, причем особо выделим свойства щелочей.

Химические свойства оснований

Свойства щелочей

1. Водные растворы щелочей мыльные на ощупь, разъедают кожу, ткань, изменяют окраску индикаторов: лакмуса — в синюю, фенолфталеина — в малиновую.

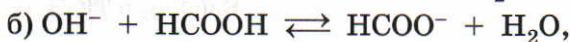
2. Водные растворы оснований (растворимых) диссоциируют, например:



3. Взаимодействуют с кислотами, вступая с ними в реакцию обмена:

а) $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ — сущность реакции нейтрализации.

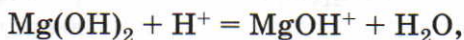
Например, $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;



муравьиная формиат-
кислота ион

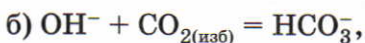
например, $\text{KOH} + \text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{KHCOO} + \text{H}_2\text{O}$.

Многокислотные основания могут в таких реакциях давать как средние, так и основные соли:



например, $\text{Mg(OH)}_2 + \text{HCl} = \text{MgOHCl} + \text{H}_2\text{O}$.

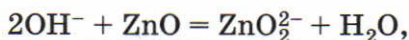
4. Взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя средние и кислые соли в зависимости от основности кислоты, соответствующей этому оксиду:



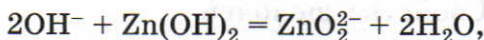
например, $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$.

5. Взаимодействуют с амфотерными оксидами и гидроксидами:

а) *при сплавлении*:

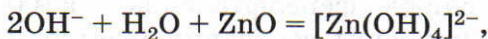


например, $2\text{NaOH} + \text{ZnO} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;

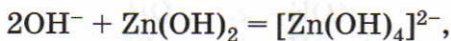


например, $2\text{NaOH} + \text{Zn(OH)}_2 = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;

б) *в растворах*:

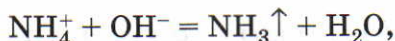


например, $2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnO} = \text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$;

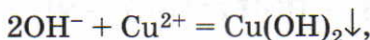


например, $2\text{KOH} + \text{Zn(OH)}_2 = \text{K}_2[\text{Zn(OH)}_4]$.

6. Взаимодействуют с растворимыми в воде солями, если образуется осадок или газ:

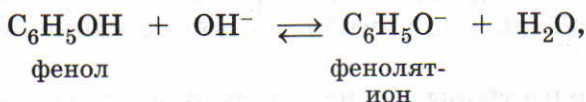


например, $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 \uparrow + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;



например, $2\text{NaOH} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$.

7. Вступают в реакции с некоторыми органическими веществами, например с фенолом — карболовой кислотой:



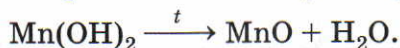
например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Свойства нерастворимых оснований

Нерастворимые основания, например $\text{Cr}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$ и др., взаимодействуют с кислотами и разлагаются при нагревании на основной оксид и воду:



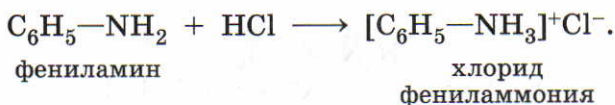
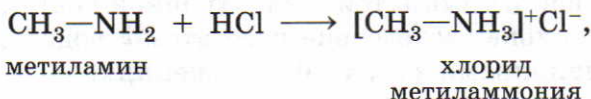
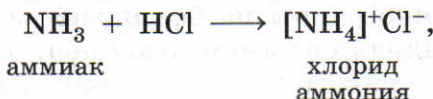
например, $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;



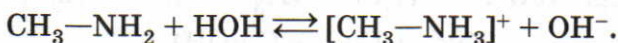
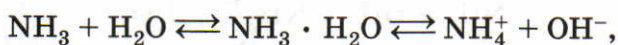
Свойства бескислородных оснований

Рассмотрим их на примере аммиака и аминов.

1. Взаимодействуют с кислотами, образуя соли по донорно-акцепторному механизму:



2. Взаимодействуют с водой, образуя гидроксиды — слабые и непрочные кислородсодержащие основания:



Основные свойства метиламина выражены более сильно, чем у аммиака, потому что положительный индукционный эффект метильного радикала —CH_3 увеличивает электронную плотность на атоме азота, обеспечивая тем самым его большую способность к присоединению протонов H^+ .

Водные растворы аммиака и аминов имеют щелочную среду и окрашивают раствор фенолфталейна в малиновый цвет. Анилин такого действия не оказывает.

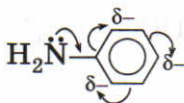
Ароматические амины плохо растворяются в воде. Их основные свойства ослаблены, поскольку неподеленная электронная пара атома азота аминогруппы вовлечена в ароматическое сопряжение бензольного кольца, вследствие чего затрудняется прием протонов H^+ .

Аммиак, метиламин и анилин можно расположить в следующий ряд в порядке ослабления их основных свойств:



Этот пример (один из многих) красноречиво подтверждает универсальное проявление положения теории химического строения о взаимном влиянии атомов в молекулах веществ.

Влияние аминогруппы на бензольное ядро (радикал фенил) из-за наличия на атоме азота неподеленной электронной пары приводит к нарушению равномерности распределения замкнутой π -электронной системы в бензольном кольце, вследствие чего атомы водорода будут более подвижными в 2-, 4-, 6-положениях.



По этой причине реакции замещения в бензольном кольце будут проходить в этих положениях.

Многие амины с низкой молекулярной массой имеют неприятный запах испорченной рыбы, ведь они и аммиак образуются при разложении мертвых организмов без доступа кислорода.

Некоторые лекарственные препараты (белый стрептоцид, норсульфазол, сульфидин, сульфодимезин) — производные ароматических аминов.



- 1 Почему фенол относят к кислотам, а анилин — к основаниям? Что общего во влиянии гидроксо- и аминогрупп на фенол? На примере этих веществ рассмотрите положение теории химического строения А. М. Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекулах.
- 2 Расположите вещества, формулы которых $C_2H_5-NH_2$, NH_3 , $(C_6H_5)_2NH$ и $C_6H_5NH_2$, в порядке усиления основных свойств. Поясните ответ.
- 3 Как изменяются основные свойства летучих водородных соединений в пределах одного периода? Рассмотрите на примере соединений элементов 2-го периода. Поясните ответ.
- 4 Как изменяются основные свойства летучих водородных соединений одной подгруппы? Почему? Рассмотрите на примере соединений элементов главной подгруппы V группы. Поясните ответ.
- 5 Найдите массовую долю гидроксида натрия в растворе, полученном при взаимодействии 0,69 г натрия и 130 мл воды.
Ответ: 0,92%.
- 6 В 400 г 5%-го раствора гидроксида натрия добавили 0,92 г натрия. Вычислите массовую долю щелочи в полученном растворе.
Ответ: 5,39%.
- 7 Рассчитайте объем метиламина (н. у.), необходимого для получения 16,2 г хлорида метиламмония, если его выход составил 80% от теоретически возможного.
Ответ: 6,72 л.

§ 22

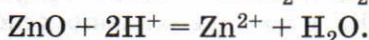
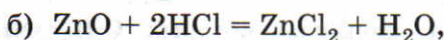
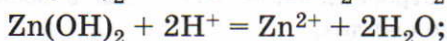
Амфотерные органические и неорганические соединения



Амфотерными называют соединения, которые в зависимости от условий могут быть как донорами катионов водорода и проявлять кислотные свойства, так и их акцепторами, т. е. проявлять основные свойства.

Амфотерны оксиды и гидроксиды многих элементов (схема 12).

1. Взаимодействуя с сильными кислотами, они обнаруживают основные свойства:

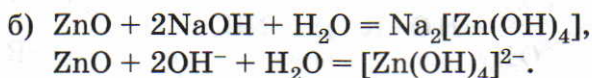
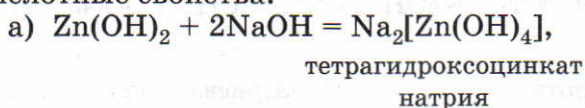


АМФОТЕРНЫЕ ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ

Схема 12

H_2EO_2 Кислотная форма	ЭО $\text{BeO}, \text{ZnO}, \text{GeO},$ $\text{SnO}, \text{PbO}, \dots$	Э(OH)_2 Основная форма
H_3EO_3 Кислотная ортоформа HEO_2 Кислотная метаформа	$\text{Э}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ga}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3,$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Sb}_2\text{O}_3, \dots$	$\text{Э(OH)}_3,$ чаще $\text{Э}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O},$ ЭO(OH) Основная форма
H_4EO_4 Кислотная ортоформа H_2EO_3 Кислотная метаформа	ЭO_2 $\text{GeO}_2, \text{SnO}_2, \text{PbO}_2,$ $\text{VO}_2, \text{TiO}_2, \dots$	$\text{Э(OH)}_4,$ чаще $\text{ЭO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O},$ ЭO(OH)_2 Основная форма

2. Взаимодействуя с щелочами — сильными основаниями, амфотерные гидроксиды и оксиды проявляют кислотные свойства:



Взаимодействуя с щелочами, гидроксид алюминия также образует комплексные соли, состав которых может быть отражен формулой:



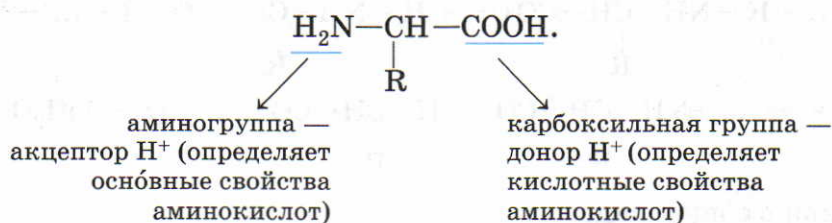
тетрагидроксоалюминат
натрия

Теперь, когда мы познакомились со строением продуктов взаимодействия амфотерных гидроксидов с щелочами в растворе, вернемся к дальнейшему рассмотрению амфотерности. Типичное амфотерное соединение — вода, которая незначительно диссоциирует:



и в присутствии кислоты ведет себя как основание (принимает H^+), а в присутствии основания — как кислота (отдает H^+).

В органической химии типичные амфотерные соединения — аминокислоты, общая формула которых для α -аминокислот такова:

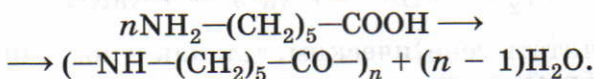


Именно амфотерность аминокислот обуславливает их наиболее характерные свойства.

Кислотные свойства аминокислот проявляются в их способности взаимодействовать, например, с основаниями-

Эти процессы непрерывно протекают в клетках, обеспечивая в рибосомах биосинтез белков. Как вы уже знаете, именно порядок чередования в полученной полипептидной цепи исходных аминокислот обуславливает первичную структуру белковой молекулы.

В результате подобной реакции из аминокислот с концевым (почему?) расположением групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ получают полиамиды, например:



.....

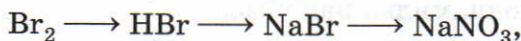
- 1 Как положение о единстве и борьбе противоположностей можно иллюстрировать свойствами гидроксидов некоторых переходных металлов (например, соединений хрома и марганца)?
- 2 Почему белки амфотерны? Какие химические реакции подтверждают двойственность их свойств?
- 3 Как взаимодействует гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с соляной кислотой и раствором гидроксида калия? Напишите уравнения реакций по аналогии с гидроксидом алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- 4 Почему в алюминиевой посуде нельзя хранить щелочные растворы? Напишите уравнения возможных реакций.
- 5 Для получения 6 кг алюминия израсходовали 12 кг оксида алюминия. Вычислите выход металла в процентах от теоретически возможного.
Ответ: 94,4%.

§ 23 Генетическая связь между классами органических и неорганических веществ

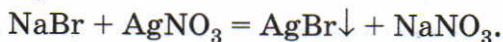
Материальный мир, в котором мы живем и крохотной частичкой которого мы являемся, един и в то же время бесконечно разнообразен. Единство и многообразие хи-

мических веществ этого мира наиболее ярко проявляется в *генетической связи* веществ, которая отражается в так называемых *генетических рядах*. Выделим наиболее характерные признаки таких рядов:

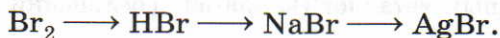
1. Все вещества этого ряда должны быть образованы одним химическим элементом. Например, ряд, записанный с помощью следующих формул:



нельзя считать генетическим, так как в последнем звене элемент бром отсутствует, хотя реакция для перехода от NaBr к NaNO_3 легко осуществима:



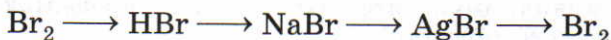
Этот ряд мог бы считаться генетическим рядом элемента брома, если бы его завершили, например, так:



2. Вещества, образованные одним и тем же элементом, должны принадлежать к различным классам, т. е. отражать разные формы его существования.

3. Вещества, образующие генетический ряд одного элемента, должны быть связаны взаимопревращениями. По этому признаку можно различать полные и неполные генетические ряды.

Например, приведенный выше генетический ряд брома будет неполным, незавершенным. А вот следующий ряд:



уже можно рассматривать как полный: он начинается простым веществом бромом и им же заканчивается.

Обобщая сказанное выше, можно дать следующее определение генетического ряда:

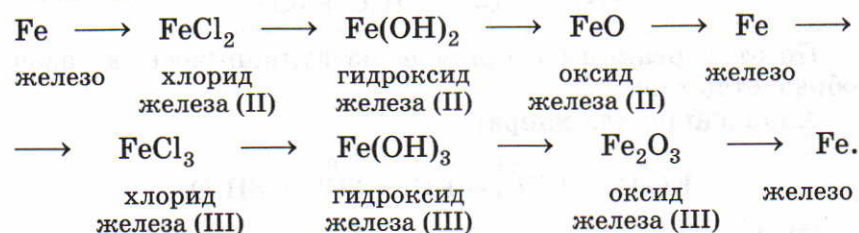


генетическим называют ряд веществ — представителей разных классов, являющихся соединениями одного химического элемента, связанных взаимопревращениями и отражающих общность происхождения этих веществ или их **генезис**.

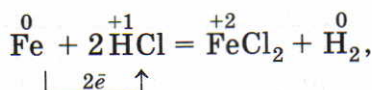
Генетическая связь — понятие более общее, чем генетический ряд, являющийся пусть и ярким, но частным проявлением этой связи, которая реализуется при любых взаимных превращениях веществ. Тогда, очевидно, под это определение подходит и первый приведенный в тексте параграфа ряд веществ.

Для характеристики генетической связи неорганических веществ мы рассмотрим три разновидности генетических рядов: генетический ряд элемента-металла, генетический ряд элемента-неметалла, генетический ряд элемента-металла, которому соответствуют амфотерные оксид и гидроксид.

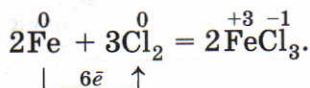
I. Генетический ряд элемента-металла. Наиболее богат веществами ряд металла, у которого проявляются разные степени окисления. В качестве примера рассмотрим генетический ряд железа со степенями окисления +2 и +3:



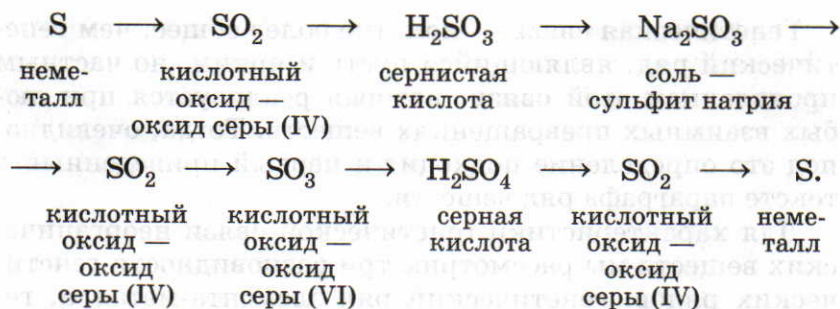
Напомним, что для окисления железа в хлорид железа (II) нужно взять более слабый окислитель, чем для получения хлорида железа (III):



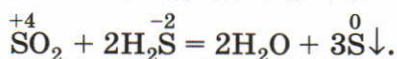
но



II. Генетический ряд элемента-неметалла. Аналогично ряду металла более богат связями ряд неметалла с разными степенями окисления, например генетический ряд серы со степенями окисления +4 и +6:



Затруднение может вызвать лишь последний переход. Если вы выполняете задания такого типа, то руководствуйтесь правилом: чтобы получить простое вещество из окисленного соединения элемента, нужно взять для этой цели самое восстановленное его соединение, например летучее водородное соединение неметалла. В нашем примере:

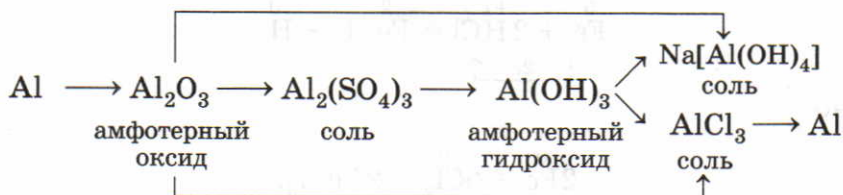


По этой реакции в природе из вулканических газов образуется сера.

Аналогично для хлора:



III. Генетический ряд элемента-металла, которому соответствуют амфотерные оксид и гидроксид, очень богат связями, так как они проявляют в зависимости от условий то свойства кислоты, то свойства основания. Например, рассмотрим генетический ряд алюминия:



В органической химии также следует различать более общее понятие — «генетическая связь» и более частное понятие — «генетический ряд». Если основу генетического ряда в неорганической химии составляют вещества, образованные одним химическим элементом, то основу ге-

нетического ряда в органической химии (химии углеродных соединений) составляют вещества с одинаковым числом атомов углерода в молекуле. Рассмотрим генетический ряд органических веществ, в который включим наибольшее число классов соединений:



Например:

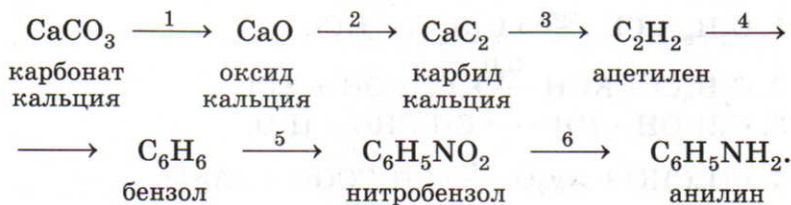


Каждой цифре соответствует определенное уравнение реакции:

- $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{свет}} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl};$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KCl};$
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{O}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O};$
- $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Ag}\downarrow;$

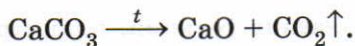
5. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$;
6. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[p, t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
7. $\text{C}_2\text{H}_6 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2$;
8. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[t, \text{кат.}]{} \text{CH}_3\text{CHO}$;
9. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{OH}^-} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$;
10. $\text{C}_2\text{H}_4 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$;
- 2'. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} \xrightleftharpoons[\text{спирт}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 3'. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$;
- 5'. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_6$;
- 6'. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$;
- 7'. $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \xrightleftharpoons[p, t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_6$;
- 9'. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$;
- 10'. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons[p, t, \text{кат.}]{} \text{C}_2\text{H}_4$;
11. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{P}_{\text{кр}}, t]{} \text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH} + \text{HCl}$;
12. $\text{CH}_2\text{ClCOOH} + 2\text{NH}_3(\text{изб}) \longrightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$;
13. $n\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{-(n-1)H}_2\text{O}]{\text{ферменты}} (\text{—NH—CH}_2\text{—CO—})_n$.

Под определение генетического ряда не подходит последний переход — образуется продукт не с двумя, а с множеством углеродных атомов, но зато с его помощью наиболее многообразно представлены генетические связи. И наконец, приведем примеры генетической связи между классами органических и неорганических соединений, которые доказывают единство мира веществ, где нет деления на органические и неорганические вещества. Например, рассмотрим схему получения анилина — органического вещества из известняка — неорганического соединения:

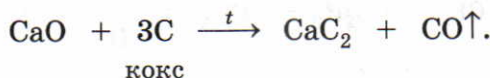


Воспользуемся возможностью повторить названия реакций, соответствующих предложенным переходам:

1. Обжиг известняка:



2. Восстановление оксида кальция в карбид:



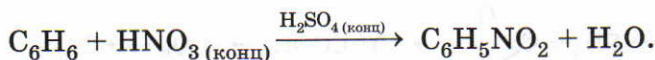
3. Гидролиз карбида кальция:



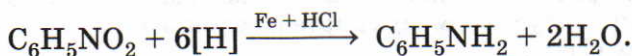
4. Тримеризация ацетилена:



5. Нитрование бензола:

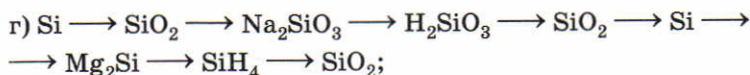
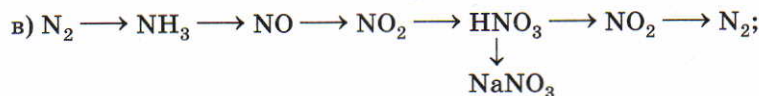
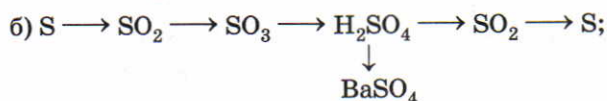
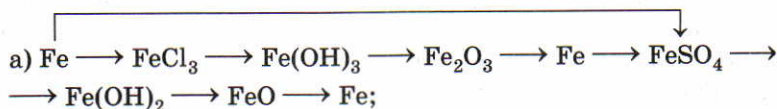


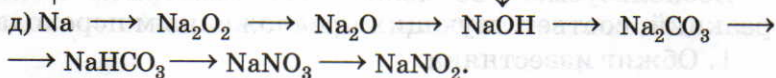
6. Восстановление нитробензола в анилин — реакция Н. Н. Зинина:



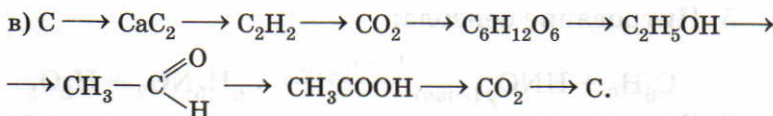
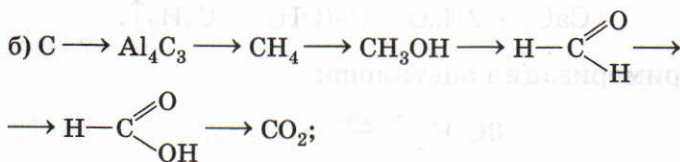
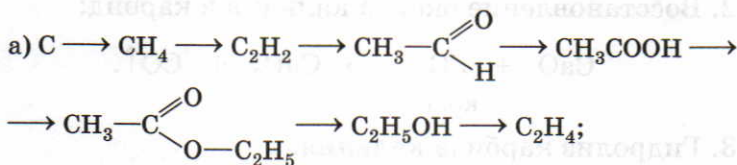
?

1 Запишите уравнения реакций, иллюстрирующих следующие переходы:





- 2 Запишите уравнения реакций, иллюстрирующих следующие превращения:



- 3 При взаимодействии 12 г предельного одноатомного спирта с натрием выделилось 2,24 л водорода (н. у.). Найдите молекулярную формулу спирта и запишите формулы возможных изомеров.

- 4 Содержание крахмала в картофеле составляет 22%. Вычислите массу 80%-го этилового спирта, которую можно получить из 250 кг картофеля, если выход спирта составляет 80% от теоретически возможного.

Ответ: 31,28 кг.

Глава пятая

Химия в жизни общества

§ 24

Химия и производство

Химическая промышленность и химическая технология

Многие химические реакции, с которыми вы познакомились в лабораторных условиях, или аналогичные им осуществляют в промышленных условиях при производстве важнейшей для повседневной жизни химической продукции.

Пластмассы, синтетические волокна, фармацевтические препараты, удобрения, мыла и моющие средства, красители, пестициды, косметика и парфюмерные изделия и даже компоненты пищи — все это только некоторые виды продукции, выпуск которой полностью или частично зависит от химической промышленности. Одиннадцать первых мест по объему производства принадлежит веществам, формулы которых: H_2SO_4 , NH_3 , N_2 , CaO , O_2 , C_2H_4 , NaOH , Cl_2 , HCl , H_3PO_4 , HNO_3 . Эти-то вещества и используют в больших количествах далее для получения столь необходимых видов продукции, как названные выше.

Даже если речь идет о «100%-м природном продукте», это означает лишь то, что в нем нет синтетических добавок, и совсем не означает, что при получении не использовались какие-либо химические технологии.



Химическая промышленность — это отрасль народного хозяйства, производящая продукцию на основе химической переработки сырья.



Основой ее является **химическая технология** — наука о наиболее экономичных методах и средствах массовой химической переработки природных материалов (сырья) в продукты потребления и промежуточные продукты, применяемые в различных отраслях народного хозяйства.

Главная задача химии и химической технологии — производство разнообразных веществ и материалов с определенным комплексом механических, физических, химических и биологических свойств.

Любое химическое производство создается на основе общих научных принципов (табл. 21).

НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОРГАНИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

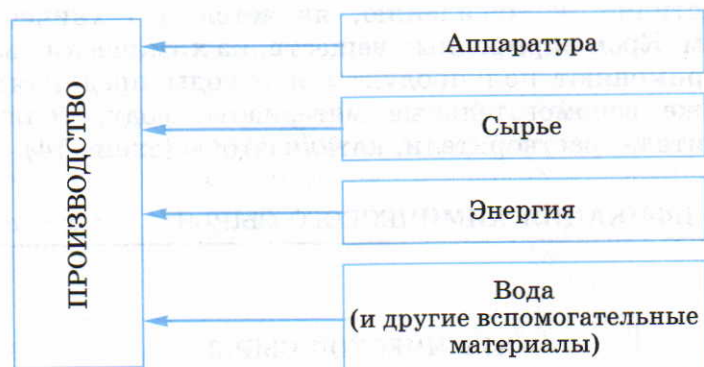
Таблица 21

Общие принципы	Частные принципы
1. Создание оптимальных условий проведения химических реакций	Противоток веществ, прямоток веществ, увеличение площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ, использование катализатора, повышение давления, повышение концентраций реагирующих веществ
2. Полное и комплексное использование сырья	Циркуляция, создание смежных производств (по переработке отходов)
3. Использование теплоты химических реакций	Теплообмен, утилизация теплоты реакций
4. Принцип непрерывности	Механизация и автоматизация производства
5. Защита окружающей среды и человека	Автоматизация вредных производств, герметизация аппаратов, утилизация отходов, нейтрализация выбросов в атмосферу

Несмотря на огромное многообразие химических производств веществ и материалов, все они включают составляющие, указанные на схеме 13.

ВАЖНЕЙШИЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Схема 13



Сырье

Сырьем называют природные материалы (природные ресурсы), используемые в промышленности для получения различных продуктов и еще не прошедшие промышленной переработки. Иногда используют *вторичное сырье* — это изделия, отслужившие свой срок, или отходы каких-либо производств, которые экономически выгодно снова переработать в химические продукты.

Сырье химической промышленности классифицируют по различным признакам.

По составу сырье делят на минеральное и органическое (растительное и животное).

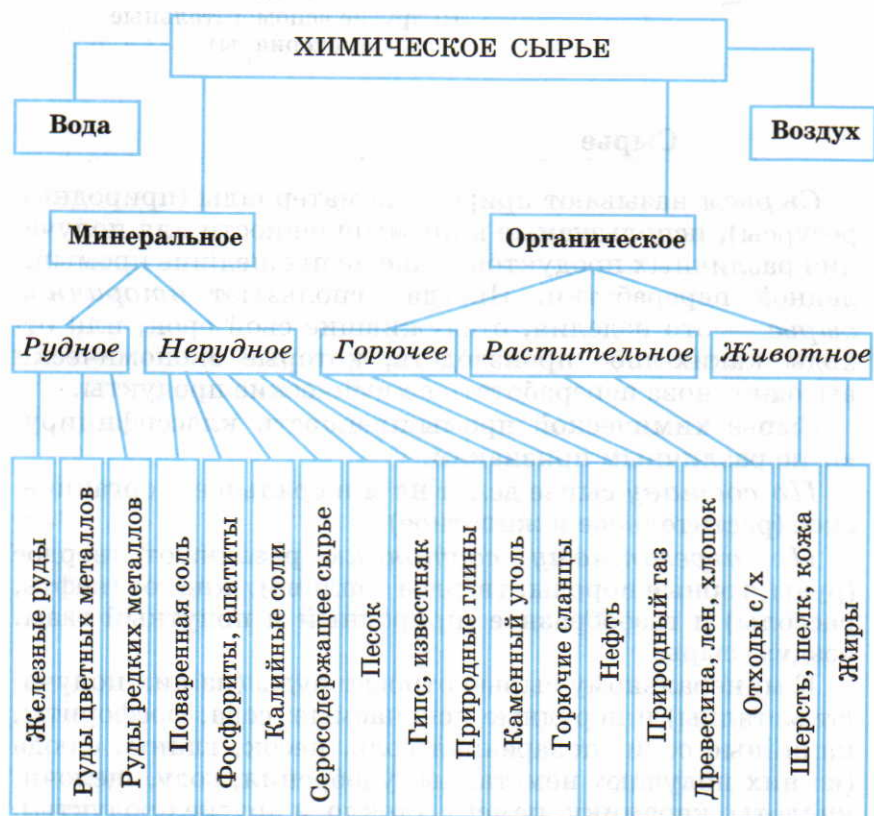
По агрегатному состоянию различают твердое (руды, горные породы, твердое топливо), жидкое (нефть, рассолы) и газообразное (природный и попутный газы, воздух) сырье.

К минеральному сырью относят руды (из них получают металлы) и нерудные ископаемые: сера, фосфориты, калийные соли, поваренная соль, песок, глины, слюда (из них получают неметаллы, удобрения, соду, щелочи, кислоты, керамику, цемент, стекло и другие продукты).

К органическому сырью относится ископаемое горючее: торф, уголь, нефть, природный и попутный нефтяной газы — это ценное энергетическое сырье и сырье для химических синтезов. К органическому сырью также относится сырье растительного и животного происхождения, его дают сельское, лесное и рыбное хозяйство. В основном оно идет для производства продуктов питания, но частично, к сожалению, является и техническим сырьем. Кроме природных веществ, на химических заводах применяют полупродукты и отходы предприятий, а также вспомогательные материалы: воду, топливо, окислители, растворители, катализаторы (схема 14).

КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Схема 14



В связи с бурным развитием промышленности растет и объем потребления полезных ресурсов. Это приводит к тому, что многие сырьевые источники быстро истощаются, поэтому необходимо решать проблему бережного и рационального использования сырья.

Вода

Особое место среди природных ресурсов занимает **вода**. Она играет важную роль в химической промышленности.

В ряде производств это сырье и реагент, непосредственно участвующий в основных химических реакциях, например при получении водорода, серной, азотной и фосфорной кислот, щелочей; в реакциях гидратации и гидролиза.

Будучи универсальным растворителем и одним из наиболее распространенных катализаторов, вода дает возможность осуществлять многие химические реакции с большой скоростью в растворах или в присутствии ее следов. В химической, металлургической, пищевой и легкой промышленности воду используют как растворитель твердых, жидких, газообразных веществ. Часто ее применяют для перекристаллизации, для очистки различных продуктов производства от примесей.

Вода используется как теплоноситель из-за ее большой теплоемкости, доступности и безопасности в применении. Ею охлаждают реагирующие массы, нагретые в результате экзотермических реакций. Водяным паром или горячей водой подогревают взаимодействующие вещества для ускорения реакций или проведения эндотермических процессов.

Современные химические комбинаты расходуют миллионы кубических метров воды в сутки. Например, для получения 1 т аммиака требуется 1500 м^3 воды. Поэтому химические предприятия, нефтехимические заводы строят рядом с водными источниками.

Задачу сокращения расхода воды химическими предприятиями решают в трех основных направлениях: широкое применение оборотного водоснабжения (вода, используемая в теплообменных аппаратах, охлаждается и снова поступает в теплообменные аппараты, и так повто-

ряется многократно), замена водяного охлаждения воздушным, очистка сточных вод и их повторное использование.

Энергия

Вы знаете, что большинство химических процессов требует затраты энергии. В химическом производстве энергию также расходуют на проведение вспомогательных операций: транспортировку сырья и готовой продукции, сжатие газов, дробление твердых веществ, контрольно-измерительное обслуживание и др. Химическая промышленность относится к одной из самых энергоемких. Средний расход только электрической энергии на производство 1 т аммиачной селитры NH_4NO_3 равен 11 000 кВт·ч; 1 т синтетического аммиака — 3200; 1 т фосфора — 16 500; 1 т алюминия — 19 000.

В химической промышленности используют различные виды энергии: электрическую, тепловую, ядерную, химическую и световую.

Электрическую энергию используют для проведения электролиза расплавов и растворов веществ, нагревания, в операциях, связанных с электростатическими явлениями, например, в электрофильтрах при производстве серной кислоты для очистки оксида серы (IV). Электроэнергию вырабатывают тепловые (ТЭС), атомные (АЭС) электростанции и гидроэлектростанции (ГЭС).

Тепловая энергия в химической промышленности необходима для нагревания реагирующих веществ при проведении химических реакций, а также для сушки, плавления, дистилляции, выпаривания и других операций. Ее источником в производстве цемента, стекла, керамики служат различные виды топлива (твердого, жидкого, газообразного). Большинство же химических предприятий используют тепловую энергию в виде пара, горячей воды, получаемых из котельных установок или ТЭЦ.

Ядерную энергию используют главным образом для получения электроэнергии. Но такие реакции, как полимеризация, синтеза фенола и анилина, отверждение полимеров, проводят с помощью радиоактивного излучения.

Химическая энергия выделяется в виде теплоты в результате экзотермических реакций. Ее используют для предварительного подогрева исходных веществ, получения горячей воды, водяного пара. Химическая энергия может превращаться в электрическую, например, в аккумуляторах. А есть такие производства, в которых за счет энергии химических реакций покрывают собственные потребности, а излишки отпускают другим потребителям.

При получении 1 т серной кислоты из серы выделяется 5 МДж теплоты, а общие затраты на ее производство составляют всего 0,36 МДж. Излишки поступают к другим потребителям в виде пара и электроэнергии.

Световую энергию (ультрафиолетовое, инфракрасное, лазерное излучение) используют при синтезе хлороводорода, галогенировании органических веществ, реакциях изомеризации.

Ученые разрабатывают способы использования солнечной энергии, например фотохимическое разложение воды.

Защита окружающей среды и охрана труда

С точки зрения защитников окружающей среды, у химической промышленности плохая репутация. С чем это связано? Попробуем разобраться.

Все отрасли химической промышленности выпускают полезную продукцию. Вы можете сомневаться в необходимости тех или иных продуктов, но экономически они полезны и нужны, иначе бы их не производили.

Например, кому-то может быть неясно, зачем существует производство хлора, зато все согласны с необходимостью строительства завода по выпуску труб из поливинилхлорида.

Некоторые виды химической продукции действительно не вызывают особой симпатии: взрывчатые вещества для мин и снарядов, отравляющие вещества-пестициды, т. е. препараты для борьбы с сорняками, вредителями, возбудителями болезней.

С одной стороны, производство пестицидов возрастает, так как необходимо производить все больше продуктов питания для непрерывно увеличивающегося населения Земли. Но с другой стороны, некоторые пестициды весьма устойчивы в окружающей среде и представляют реальную опасность для существующих экосистем: гибнут полезные насекомые, птицы, рыбы, звери, происходит отравление людей непосредственно пестицидами или продуктами, в которых они накопились.

Любое промышленное предприятие (и химическое, конечно) имеет отходы. Производство без отходов невозможно. Газы выбрасывают в атмосферу, жидкие отходы — в канализацию, а иногда и в реку, твердые и некоторые жидкие сжигают в специальных печах или захоранивают в специально оборудованных местах.

Эти вещества загрязняют окружающую среду, неблагоприятно влияют на здоровье людей.

Поэтому химические предприятия потенциально опасны, их не строят непосредственно в городах. На самих предприятиях существуют жесткие требования охраны труда, что делает работу на них иногда даже безопаснее, чем на строительстве.

Например, установлены безопасные для здоровья людей *предельно допустимые концентрации (ПДК)* вредных веществ в воздухе производственных помещений и на территории предприятий, а также в атмосфере населенных мест; предусмотрены строгие меры для предотвращения пожаров и быстрой ликвидации возможных возгораний; на некоторых производствах работники имеют индивидуальные средства защиты от вредных веществ. Выполнение правил охраны труда контролируют органы государственной инспекции, а также внутризаводская служба.

Наилучшим способом решения проблемы снижения вредности производства для людей и охраны окружающей среды служит применение безотходных или малоотходных технологий. Пример — синтез аммиака, в котором отходы (непрореагировавшие газы) многократно возвращают в производство.

В других случаях остро стоит вопрос об очистке отходов. К современным ее методам относят фильтрацию,

пыле-, газоулавливание, обезвреживание (нейтрализация, поглощение газов жидкими и твердыми поглотителями), биологическую очистку (при помощи микроорганизмов), осаждение в специальных отстойниках, химические методы (перевод веществ в малорастворимые и нерастворимые соединения) и другие способы.

Очистные сооружения, конечно, требуют определенных материальных затрат, а некоторые руководители предприятий стараются избавиться от отходов самыми дешевыми способами. Такой подход, очевидно, объясняется невниманием к проблемам охраны окружающей среды от загрязнения, а может быть, связан с некомпетентностью в этом вопросе.

Характерная черта химической промышленности — сравнительно небольшое количество работающих. Это обусловлено высокой степенью механизации и автоматизации производств, что также способствует охране труда работников.

Производство аммиака и метанола

Любое химическое производство состоит из отдельных взаимосвязанных процессов-стадий (схема 15).

Сравним два химических производства: синтез аммиака и синтез метанола. Оба процесса очень похожи по условиям их проведения и источникам сырья. Их осу-

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Схема 15



ществляют на аналогичных установках (рис. 50), которые часто монтируют на одном предприятии.

Все аппараты этих производств максимально герметичны, используется только энергия экзотермических реакций. Благодаря циклической (замкнутой) схеме синтеза эти производства служат примерами малоотходных, почти не имеющих выбросов в окружающую среду. Затраты на производство существенно снижены за счет осуществления непрерывного процесса: исходные вещества постоянно поступают в реактор, а продукты постоянно из него выводятся. Непрерывность процесса позволяет его полностью автоматизировать.

Производства аммиака и метанола считаются наиболее передовыми с точки зрения химической технологии (табл. 22).

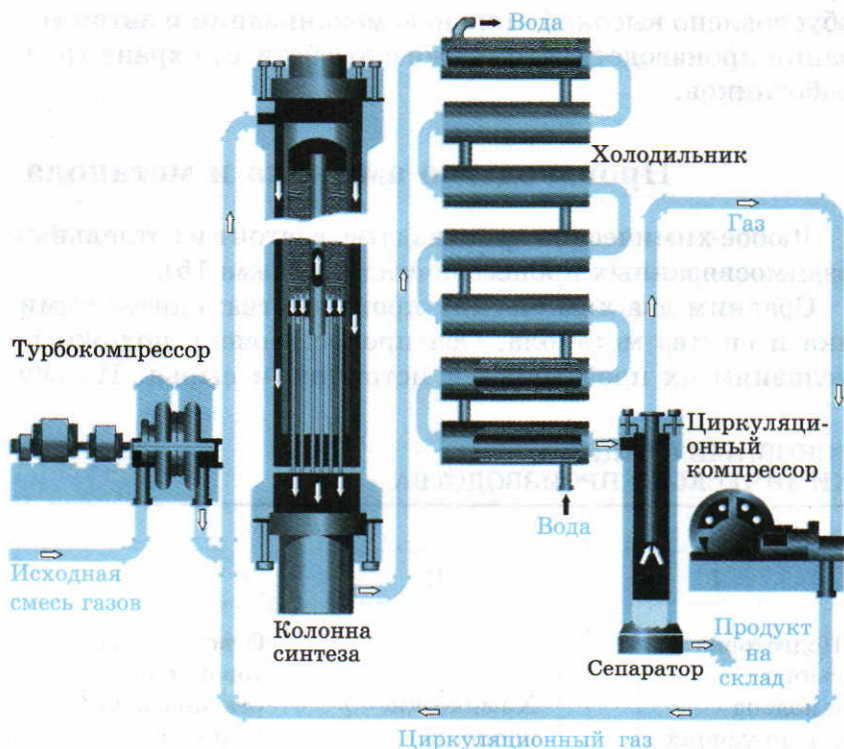


Рис. 50. Схема установки, которую можно использовать в производстве аммиака и метанола

Аммиак в дальнейшем используют для получения азотной кислоты, которая идет на производство удобрений, лекарств, красителей, пластмасс, искусственных волокон, взрывчатых веществ. Большие количества аммиака расходуются на получение мочевины, являющейся прекрасным азотным удобрением, да и сам жидкий аммиак и его водный раствор — это жидкие удобрения. На легком сжижении и последующем испарении с поглощением теплоты основано его применение в холодильных установках.

Метанол используют для получения большого количества разных органических веществ, в частности

формальдегида $\text{H}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ и метилметакрилата

$\text{CH}_2=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$, которые используют в производ-

стве фенолформальдегидных смол и полиметилметакрилата (органического стекла) соответственно. Помимо этого, метанол используют как растворитель, экстрагент, а в ряде стран — в качестве моторного топлива, так как добавка его к бензину повышает октановое число топлива и снижает количество вредных веществ в выхлопных газах.

?

- 1 Что составляет предмет химической технологии?
- 2 Как классифицируют химическое сырье?
- 3 Назовите основные направления решения проблемы бережного и рационального использования химического сырья.
- 4 Сформулируйте энергетические проблемы химических производств. Каким видам энергии, по вашему мнению, нужно отдать предпочтение?
- 5 Сформулируйте основные научные принципы химических производств.
- 6 Что понимают под принципом «выбор оптимальных условий проведения процесса»? Рассмотрите его на примере производств аммиака и метанола.

Основные стадии производства. Аппараты	Научные принципы организации производства	
	аммиака	метанола
I. Подготовка сырья. Подвод реагирующих веществ в зону реакции с помощью турбокомпрессора и циркуляционного компрессора	1) Оба производства используют в качестве сырья природный газ метан	
	Реагирующие вещества: азот N ₂ и водород H ₂ . Источник азота — воздух, источник водорода — природный газ (метан CH ₄). Исходную смесь газов берут в соотношении 1 объем N ₂ к 3 объемам H ₂	Реагирующие вещества: оксид углерода (II) CO и водород H ₂ (их смесь называется синтез-газом). Синтез-газ получают конверсией метана водяным паром при высокой температуре: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$ Для синтеза метанола исходную смесь берут в соотношении 1 объем CO к 5 объемам H ₂
	2) реагирующие газы тщательно очищают, затем подают в турбокомпрессор, где сжимают до	
II. Химический процесс происходит в основном	25—60 МПа,	25—30 МПа,
	а затем смешивают с циркуляционным газом (о нем смотрите далее) и направляют в колонну синтеза	
	Колонны синтеза бывают разной конструкции, мы рассматриваем колонну, совмещающую в одном корпусе катализаторную коробку и теплообменник. Внутреннее устройство колонны синтеза можно увидеть на схеме установки. В таких колоннах	

аппарате производства — колонные синтеза	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + 92 \text{ кДж}$ <div style="text-align: center;">аммиак</div>	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + 111 \text{ кДж.}$ <div style="text-align: center;">метанол</div> <p>Возможно получение побочных продуктов:</p> $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 209 \text{ кДж,}$ <div style="text-align: center;">метан</div> $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 8,4 \text{ кДж,}$ <div style="text-align: center;">формальдегид</div> $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <div style="text-align: center;">диметиловый эфир</div>
	<p>Подбор оптимальных условий проведения этих синтезов осуществляют исходя из характеристики химических реакций:</p> <p>1) реакции обратимые, гомогенные (исходные вещества и продукты — газы) и идут с уменьшением объема, следовательно, смещению равновесия в сторону продуктов способствует повышенное давление;</p>	
	<p>2) смещению равновесия вправо способствует также увеличение концентрации водорода в исходной смеси по сравнению со стехиометрическим;</p>	
	<p>3) реакции экзотермические, повышение температуры смещает химическое равновесие в сторону исходных веществ, а понижение температуры — в сторону про-</p>	

Основные стадии производства. Аппараты	Научные принципы организации производства	
	аммиака	метанола
	<p>450—500 °С</p>	<p>370—400 °С</p>
	<p>Уменьшение давления и увеличение температуры способствуют увеличению доли побочных продуктов</p>	
	<p>Исходную смесь газов сначала нагревают в теплообменнике за счет выходящих газов, движущихся противотоком, а затем в зоне экзотермической реакции. Противоток — движение различных веществ навстречу друг другу с целью создания наилучших условий для обмена энергией (в данном случае);</p> <p>4) для ускорения синтеза, быстрейшего установления равновесия используют катализатор:</p>	
	<p>восстановленное железо Fe (с примесью оксидов калия и алюминия)</p>	<p>«цинк-хромовый» $8\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3$, имеющий селективное действие (от лат. selectio — выбор); он ускоряет целевую реакцию, уменьшая долю побочных продуктов</p>

	<p>В обоих процессах <i>реагенты</i> и <i>продукты</i> реакции находятся в газовой фазе и образуют <i>гомогенную систему</i>. Реакции протекают на поверхности <i>твердых катализаторов</i>. Такие реакции составляют особый класс — <i>гетерогенно-каталитических реакций</i>.</p> <p>Важное значение имеет площадь поверхности катализатора. Катализатор изготавливают в виде губчатых гранул или таблеток.</p> <p>Так как активность катализатора сильно снижается от присутствия примесей, то реагирующие газы подвергают тщательной очистке (от воды, соединений серы и др.);</p> <p>5) при всех указанных условиях проведения реакций равновесный выход продукта составляет не более 20%. Поэтому синтез продукта осуществляют по способу многократной циркуляции, т. е. непрореагировавшую смесь газов многократно возвращают в производство после отделения от нее полученного продукта</p>		
<p>III. Отвод продуктов и непрореагировавших веществ из зоны реакции производят через холодильник с последующим разделением в сепараторе</p>	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="564 705 647 1241"> N_2, H_2 и NH_3, </td><td data-bbox="564 92 647 705"> CO, H_2 и CH_3OH, </td></tr> </table> <p>Газовая смесь, состоящая из непрореагировавших веществ и продукта</p> <p>после контакта с катализатором предварительно охлаждается в теплообменнике, отдавая теплоту входящим газам, а затем поступает в холодильник. Охлаждение производят водой, которая движется противотоком. Глубокое охлаждение приводит к конденсации продукта реакции, а в сепараторе он отделяется от непрореагировавших газов (циркуляционных), которые циркуляционный компрессор возвращает в колонну синтеза. Многократная циркуляция газов позволяет повысить выход продукта до 85—90% от теоретического</p>	N_2, H_2 и NH_3 ,	CO, H_2 и CH_3OH ,
N_2, H_2 и NH_3 ,	CO, H_2 и CH_3OH ,		



Химизация — это одно из направлений научно-технического прогресса, основанное на широком применении химических веществ, процессов и методов в различных отраслях, например в сельском хозяйстве.

Основные направления химизации сельского хозяйства:

1. Производство минеральных макро- и микроудобрений, а также кормовых фосфатов.
2. Внесение извести, гипса и других веществ для улучшения структуры почв.
3. Применение химических средств защиты растений: гербицидов, зооцидов и инсектицидов и т. д.
4. Использование в растениеводстве стимуляторов роста и плодоношения растений.
5. Разработка способов выращивания экологически чистой сельскохозяйственной продукции.
6. Повышение продуктивности животных с помощью стимуляторов роста, специальных кормовых добавок.
7. Производство и применение полимерных материалов для сельского хозяйства.
8. Производство материалов для средств малой механизации, использующихся в сельском хозяйстве.

Около половины всех элементов Периодической системы Д. И. Менделеева применяется в сельском хозяйстве. Влияние многих из них еще неизвестно, и тем из вас, кто станет в будущем специалистами сельского хозяйства, предстоит выяснить это.

Основная цель химизации сельского хозяйства — обеспечение роста производства, улучшение качества и продление сроков сохранности сельскохозяйственной продукции, повышение эффективности земледелия и животноводства.

Важным направлением химизации сельского хозяйства является использование методов биотехнологии и генной инженерии для решения продовольственных проблем.

Растения и почва

Почва и растения не только взаимосвязаны, но и взаимозависимы.

Рассмотрим, что дает почва растению:

1) она является *средой обитания* корней и подземных видоизменений стебля (корневища, клубни, луковички);

2) почву можно рассматривать как *посредника* между растением и удобрениями, растением и влагой;

3) почва — это *источник питательных веществ* для растения.

Рассмотрим и обратную связь — что дает растение почве:

1) своим возникновением и дальнейшим «развитием» почва «обязана» главным образом жизнедеятельности низших и высших растений (что доказали ученые В. В. Докучаев, П. А. Костычев, В. Р. Вильямс);

2) важнейшие свойства почвы: содержание перегноя и его качество, структура и прочность (а также связанные с ними режим водо-, воздухо- и теплообмена, динамика питательных веществ), поглонительная способность, кислотность — определяются во многом жизнедеятельностью растений и микроорганизмов.

Способы воздействия на почву растений и микрофлоры, обитающей в их подземных частях, можно разделить на физические, химические и биологические.

1. Физические:

а) затеняющий эффект растительности приводит к уменьшению нагревания почвы солнцем и сокращению испарения почвенной воды;

б) разрыхляющее и сжимающее влияние корневой системы на структуру почвы.

2. Химические:

а) в результате корневого дыхания в почву выделяется углекислый газ CO_2 , который, растворяясь в почвенной влаге, образует угольную кислоту H_2CO_3 , диссоциирующую по уравнению



Эти ионы активны и вытесняют из гумуса и минералов, разрушая их, в почвенный раствор катионы — NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и анионы — NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ;

б) изменяется химический состав различных почвенных горизонтов в результате поглощения корнями зольных элементов из более глубоких слоев и отложения их при отмирании растений в почве;

в) корни растений выделяют в почву органические вещества — кислоты, углеводы, аминокислоты и др.

3. Биологические:

а) корневыми выделениями питаются микроорганизмы, которым принадлежит важная роль в мобилизации питательных веществ для растений: фиксации атмосферного азота, разложении труднорастворимых фосфатов, минерализации органических соединений, выделении ростовых веществ и витаминов, образовании гумуса из растительных остатков и т. д.;

б) микрофлора почвы, кроме пользы, может приносить и вред: она содержит паразитов и возбудителей грибных и бактериальных заболеваний. Кроме полезных аммонифицирующих и нитрифицирующих бактерий, в почве имеются денитрификаторы, разрушающие селитру и выделяющие азот.

Удобрения и их классификация

Эффективность удобрений значительно возрастает, если их применяют в комплексе с другими приемами агротехники.

Д. И. Менделеев в 1867 г. писал: «Я встаю против тех, кто печатно и устно проповедует, что все дело в удобрении, что, хорошо удабривая, можно и кое-как пахать».

Применение удобрений дает хороший результат, если соблюдаются следующие условия:

1. Правильно и своевременно обрабатывают почвы, внедряют комплексы мероприятий по борьбе с ее эрозией, сорняками, различными вредителями и болезнями растений, а также подбирают лучшие сорта. Например, для Нечерноземья эффективность минеральных удобрений во многом зависит от известкования кислых почв и от фосфатного режима в них.

2. Правильно сочетают органические и минеральные удобрения, широко применяют местные удобрения.

3. Выбирают дозы, соотношения, формы, сроки и способы внесения удобрений с учетом севооборотов.

Необходимость применения удобрений в сельском хозяйстве ярко иллюстрирует утверждение Ю. Либиха о том, что цивилизации процветают и гибнут вместе со своей почвой: «Рим выбрасывает в сточные трубы плодородие Сицилии». Он имел в виду, что вместе с пшеницей из Сицилии в Рим вывозили и важнейшие питательные вещества, которые уже не возвращались в почву Сицилии, а безвозвратно выносились через сточные трубы столицы Италии в море. Сицилия, бывшая житница Рима, превратилась со временем в район с самыми бедными почвами в мире.

Однако чрезмерное и неправильное использование удобрений в сельском хозяйстве дает также значительный отрицательный эффект. Возникновение важнейших проблем: избыточное содержание нитритов и нитратов в сельскохозяйственной продукции; необходимость выращивания экологически чистых плодов и овощей; загрязнение водоемов, морей и океанов вымываемыми удобрениями; включение ядохимикатов, применяемых в сельском хозяйстве, в круговорот веществ — вот та цена, которую платит человечество в обмен за достижение высоких урожаев при использовании удобрений и пестицидов в сельском хозяйстве.

Рассмотрим классификацию удобрений. По происхождению их разделяют на неорганические или минеральные, органические, органоминеральные и бактериальные. По агрегатному состоянию они могут быть твердыми, жидкими и суспензированными.

Минеральные удобрения — неорганические вещества (в основном соли), содержащие необходимые для растений элементы питания. Их получают химической или механической обработкой неорганического сырья.

К минеральным относят также удобрения, получаемые из азота воздуха или являющиеся побочными продуктами при выплавке металла (томасшлак), коксохимическом производстве и производстве капролактама (сульфат аммония).

Минеральные удобрения, получаемые химической переработкой сырья, отличаются более высокой концентрацией питательных элементов.

По составу минеральные удобрения подразделяются на азотные, фосфорные, калийные и микроудобрения (борные, молибденовые и т. д.).

Органические удобрения. Питательные элементы в них находятся в веществах растительного и животного происхождения. Это в первую очередь навоз, а также различные продукты переработки веществ растительного и животного происхождения (торф, жмых, рыбная и кровяная мука, птичий помет, фекалии, городские отходы и отбросы различных пищевых производств). Сюда относят и зеленые удобрения (люпин, сераделла).

Органоминеральные удобрения содержат органические и минеральные вещества. Их получают путем обработки аммиаком и фосфорной кислотой органических веществ (торфа, сланцев, бурого угля) или путем смешивания навоза либо торфа с фосфорными удобрениями.

Бактериальные удобрения — препараты, содержащие культуру микроорганизмов, фиксирующих органическое вещество почвы и удобрений (азотобактерин, нитрагин почвенный).

По агрохимическому воздействию минеральные удобрения разделяют на прямые, косвенные и препараты, регулирующие рост растений.

1. Прямые удобрения предназначаются для непосредственного питания растений. Они содержат азот, фосфор, калий, магний, серу, железо и микроэлементы (В, Мо, Сu, Zn) и делятся на простые и комплексные.

Простые удобрения содержат один из элементов питания: азот, фосфор, калий, молибден и т. д. В свою очередь, их подразделяют на:

1) **азотные удобрения**, которые различают по форме соединений азота: аммиачные, аммонийные, нитратные, амидные, и их сочетания;

2) **фосфорные удобрения**, в основу классификации которых положена их растворимость в воде и органических кислотах, они делятся на: растворимые в воде (гидрофосфат аммония, дигидрофосфат аммония, двойной суперфосфат), нерастворимые в воде, но растворимые в растворах лимонной кислоты и ее солей (преципитат),

труднорастворимые в воде (фосфоритная мука, простой суперфосфат);

3) *калийные удобрения* разделяют на: сырые соли (минералы каинит, сильвинит), концентрированные удобрения, полученные переработкой природных калийных солей (KCl , K_2SO_4), зóлы (древесные и торфяные), содержащие поташ — K_2CO_3 ;

4) *микроудобрения* — технические смеси, содержащие микроэлементы $B(OH)_3$ (H_3BO_3 , молибдат аммония и др.).

Комплексные удобрения содержат не менее двух питательных элементов.

II. *Косвенные удобрения* применяют для химического, физического, микробиологического воздействия на почву с целью улучшения условий использования удобрений. Например, для нейтрализации кислотности почв применяют молотые известняки, доломит, гашеную известь; для мелиорации солонцов используют гипс; для подкисления почв используют гидросульфит натрия.

Органические удобрения

В сельскохозяйственных растениях выявлено более 70 химических элементов. Но для нормального роста, развития и плодоношения растений необходимы лишь 16 из них, в том числе: *элементы, поглощаемые из воды и воздуха*, — кислород, углерод и водород; *макроэлементы* — азот, фосфор, калий, кальций, магний и сера; *микроэлементы* — молибден, медь, цинк, марганец, железо, бор, кобальт, иод и т. д.

Каждый из химических элементов необходим для выполнения строго определенной физиологической функции. Отсутствие в почве хотя бы одного из них ведет к резкому нарушению жизненных процессов в растительном организме. Эти элементы поступают в почву с органическими удобрениями.

Вносимая на поля органика не только обогащает почву элементами питания, но и повышает в ней содержание гумуса, который после разложения его микроорганизмами обеспечивает растения многими необходимыми веществами. Кроме того, органические удобрения значи-

тельно улучшают физические свойства почвы, увеличивают ее воздухо- и влагопроницаемость.

Самым универсальным органическим удобрением, содержащим почти все необходимые растению элементы питания и некоторые биологически активные вещества, является навоз. Недаром говорят: «Клади навоз густо — в амбаре не будет пусто».

Навоз является полным удобрением, так как в состав его входят основные питательные вещества, участвующие в образовании растительной массы. Твердые и жидкие выделения животных, солома и другие материалы подстилки скота являются составными частями навоза.

Торф образуется в результате отмирания и неполного распада болотных растений в условиях повышенной влажности и недостаточного доступа воздуха.

Качество торфа определяется его ботаническим составом, степенью разложения, содержанием азота, золы и зольных элементов, а также кислотностью.

Торф должен под влиянием микроорганизмов разложиться, и только после этого азот становится доступным растению.

Ежегодно в стране на сельскохозяйственные нужды расходуют около 120 млн т торфа, т. е. почти $\frac{3}{4}$ всей его добычи.

Птичий помет — быстродействующее удобрение, содержит все основные питательные вещества.

Состав питательных веществ в помете домашних птиц в основном зависит от качества корма. Азотсодержащие вещества, имеющиеся в птичьем помете, быстро разлагаются с образованием аммиака, поэтому лучше всего хранить и применять помет, смешанный с торфом или перегноем.

Зола древесная и соломы содержит калий, фосфор, кальций и ряд других элементов. Калий содержится в золе в виде поташа K_2CO_3 , т. е. в форме, наилучшей для всех культур, особенно для чувствительных к хлору. Больше всего калия (в пересчете на K_2O) содержится в гречишной золе, а также в подсолнечной. Много его в золе ржаной и пшеничной соломы. Древесная зола содержит в 2—3 раза меньше калия, чем зола соломы, но зато в ней больше кальция.

Компосты — это смеси различных разлагающихся веществ, содержащих элементы питания, доступные для усвоения растениями. В их состав могут входить самые разнообразные материалы животного и растительного происхождения, представляющие собой отходы хозяйства. Сейчас большое внимание обращают на компостирование торфа с навозом, золой, фосфоритной мукой, суперфосфатом.

Зеленые удобрения — это зеленая масса некоторых растений-сидератов, выращиваемых на полях и запахиваемых в землю в целях повышения плодородия почв. Для этих целей применяют растения, на корнях которых образуются клубеньки. В этих клубеньках живут бактерии, усваивающие азот воздуха. 1 т зеленого удобрения по своему действию равноценна 1 т навоза.

Из всех видов зеленых удобрений наиболее распространены люпины. Это растения, хорошо растущие на всех почвах, включая самые бедные пески и тяжелые суглинки.

Сапропель — ценный природный концентрат с содержанием органических веществ до 96%. Образуется в стоячих озерах лесотундровой, лесной и лесостепной зон в результате сложного и длительного биохимического процесса разложения ежегодно отмирающих и оседающих на дно обитателей водоемов — растений и животных. Прибавка урожая сельскохозяйственных культур при внесении сапропеля может составлять до 30% и более.

Минеральные удобрения

Минеральные удобрения не только обогащают почву питательными элементами, но и изменяют в желательном направлении реакцию почвенного раствора, активизируют многие биологические процессы. Рассмотрим значение химических элементов в жизни растений.

Основными химическими элементами, необходимыми для жизнедеятельности растений в больших количествах, являются: С, Н, О, S, N, P, К, Са, Mg, Fe (их десять). Это макроэлементы. Удобрения, их содержащие, называют *макроудобрениями* или обычными удобрениями.

При сжигании растений элементы С, Н, О, S и N образуют летучие соединения. Остальные элементы остаются в золе, преимущественно в форме оксидов. Их называют *зольными* элементами.

Азот входит в состав белков, нуклеиновых кислот, ферментов, хлорофилла. При недостатке азота в почве растения развиваются слабо, особенно их вегетативная масса. Листья теряют свой зеленый цвет и приобретают желтые тона. Наоборот, при усиленном питании азотом у растений образуется мощная вегетативная масса, зерновые полегают, у них уменьшается выход зерна, а у картофеля при мощной ботве снижается клубнеобразование. При этом в растениях накапливается избыток нитратов и нитритов, которые оказывают вредное влияние на организм человека.

Фосфор входит в состав важнейших веществ клеток: ДНК и РНК, фосфолипидов (сложных эфиров глицерина, жирных кислот и фосфорной кислоты), сахарофосфатов (фосфорных эфиров сахаров), участвующих в фотосинтезе. Он образует АТФ — универсальное энергетическое вещество клетки, ускоряет созревание растений. При его недостатке слабо формируется корневая система, листья приобретают тускло-серый цвет, задерживаются рост и созревание, снижается урожайность.

Калий содержится в большом количестве в молодых листьях и побегах. Он способствует регулированию водного баланса растений. При его недостатке происходит нарушение окраски листьев (краевой ожог) и даже их опадение. Так называемый краевой ожог листьев (или запал) — важнейший признак калийного голодания; зерно у злаков получается щуплое, невсхожее.

Элементы, присутствующие в растениях в небольших количествах, от 0,001% и менее, называются *микроэлементами*. К ним относятся В, Мп, Сu, Со, Zn, Мо и т. д. Удобрения, содержащие эти элементы, называются *микроудобрениями*.

Элементы, находящиеся в растениях в количествах от 0,00001% и менее, называются *ультрамикроэлементами*. Это Cd, Sr, Sc и др.

Микроудобрения вносят в почву для ликвидации в ней дефицита микроэлементов, которые хотя и входят в состав растений в ничтожно малых количествах, но тем

не менее играют важную роль в их росте, развитии и формировании полноценного урожая. Микроэлементы необходимы растениям для построения биохимических катализаторов-ферментов.

Наиболее изучен **бор**, соединения которого обеспечивают фотосинтез, оплодотворение, уменьшают накопление фенолов и других вредных для растения веществ. Однако избыток его снижает действие азота и фосфора.

К борным удобрениям относят борную кислоту H_3BO_3 , буру $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, борамагнийевый отход H_3BO_3 и $MgSO_4$ и др.

Медь участвует в синтезе белка, при ее недостатке злаки почти не дают зерна. В качестве медного удобрения используют в основном медный купорос и отход химической промышленности — медный огарок.

Молибден улучшает азотное питание растений, влияет на урожай семян и сена бобовых и цветной капусты. В качестве молибденового удобрения служит техническая соль — молибдаты аммония и натрия.

Марганец, как и железо, регулирует окислительно-восстановительные процессы в растениях, повышает урожай сахарной свеклы на 20—30 ц/га, овощных и ягодных культур — на 10 ц/га. Как удобрения применяют пылевидные отходы предприятий по добыче марганца — марганцевый шлам.

Цинк активизирует 30 ферментных систем в клетке, конкурирует с бором, фосфором. Как удобрение преимущественно используют сульфат цинка. Цинковые удобрения эффективны на карбонатных почвах при выращивании кукурузы, хлопчатника и плодовых культур.

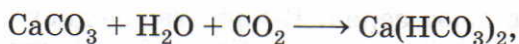
В общей прибавке урожая, полученной человечеством в последние десятилетия, примерно 50% достигнуто благодаря применению удобрений, 25% — использованию высокоурожайных сортов и 25% — совершенствованию технологий возделывания растений.

Химическая мелиорация почв

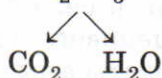
Химическую мелиорацию проводят для улучшения качества почв с повышенной кислотностью или щелочностью. В первом случае осуществляют известкование, во втором — гипсование.

Известкование действует на почву многосторонне: улучшает деятельность клубеньковых и азотфиксирующих бактерий, повышает коагулирующую способность почвенных коллоидов, а потому на 30—40% повышает эффективность минеральных удобрений; улучшает структуру почв, их водный и воздушный режим; способствует развитию корневой системы растений.

Основное известковое удобрение — молотый известняк CaCO_3 . Нерастворимый в воде карбонат кальция под действием углекислого газа (продукта жизнедеятельности микроорганизмов) и воды превращается в растворимый гидрокарбонат кальция:



который гидролизует по аниону:



Образующийся гидроксид-анион OH^- нейтрализует избыток катионов водорода H^+ в кислых почвах.

Культурные растения по-разному реагируют на кислотность почвы и известкование. Люцерна, капуста, клевер, свекла очень чувствительны к кислотности почв, им нужна среда, близкая к нейтральной (рН 6,2—7,2), поэтому почвы нужно известковать. Пшеница, ячмень, кукуруза, горох, бобы, вика, турнепс, брюква хорошо растут при слабокислой реакции (рН 5,1—6,0) и известковании. Рожь, овес, тимофеевка, гречиха переносят умеренную кислотность (рН 4,5—5,0) и положительно реагируют на высокие дозы извести. Картофель, лен, подсолнечник легко переносят умеренную кислотность и требуют известкования только на сильно- и среднекислых почвах. Люпин, сераделла, чайный куст малочувствительны к повышенной кислотности почв.

Кроме известняков, в качестве известковых удобрений применяют другие карбонатные минералы: известковый туф, мергель, доломит, мел.

Гипсование солонцеватых почв можно рассматривать как процесс, противоположный известкованию. В южных районах европейской части страны, в Западной Сибири и некоторых других регионах в течение нескольких

геологических эпох сформировался особый тип почв — солонцы и солончаки. Они содержат в почвенно-поглощающем комплексе много катионов натрия и имеют щелочную реакцию среды. Для улучшения таких бесструктурных почв, заплывающих во влажном состоянии и глыбистых — в сухом, требуется мелиоративный прием, по химическому действию противоположный известкованию, — гипсование. Его проводят, как правило, в сочетании с орошением, посевом многолетних трав, например люцерны, с внесением органических удобрений.

Гипс CaSO_4 выравнивает реакцию почвенного раствора.

Химические средства защиты растений (ХСЗР)

Ежегодно из-за вредителей, сорняков и болезней в мире теряется до 24% урожая, а суммарный ущерб сельскому хозяйству исчисляется в 70 млрд долл.

Почему же сорняки наносят большой вред урожайности возделываемых культур? По сравнению с культурными растениями жизненная сила сорняков очень велика. Они активнее поглощают из почвы влагу и питательные вещества, затеняют поля, а их корни выделяют в почвенный раствор вредные для культурных растений вещества. Сорняки не только снижают урожай и ухудшают качество продукции, но иногда могут полностью загубить посевы. Во всем мире ежегодные потери зерна составляют 33 млн т, которых хватило бы на то, чтобы прокормить 150 млн человек в год. Не меньший урон, чем сорняки, культурным растениям наносят вредители и болезни. Достаточно сказать, что сельскохозяйственные культуры поражаются примерно четырьмя тысячами видов насекомых.

Для борьбы с вредителями, сорняками и болезнями в нашей стране ежегодно выпускают более 500 тыс. т пестицидов. Их применение позволяет сберечь до сотни тысяч тонн урожая в год (рис. 51).



Рис. 51. Медный купорос используют на виноградниках в качестве пестицида

Рассмотрим классификацию пестицидов.

По назначению пестициды делят на несколько видов. Для борьбы с вредными насекомыми применяют *инсектициды*, для излечения растений и почвы от грибковых заболеваний — *фунгициды*, для уничтожения сорняков — *гербициды*, для уничтожения вредных микроорганизмов — *бактерициды*, грызунов — *зооциды*.

Большое значение приобретает в последнее время использование особых пестицидов, которые не убивают вредные организмы, а воздействуют на них иначе. *Половые аттрактанты* применяют для приманки вредителей и их уничтожения, *репелленты* — для отпугивания вредных насекомых от растений, которыми они питаются, *хемостерилианты* — для стерилизации вредных насекомых.

Рассмотрим отдельных представителей пестицидов.

В марте 1940 г. швейцарский химик Пауль Мюллер получил 4,4-дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) и был за это удостоен Нобелевской премии. ДДТ — яд контактного и внутреннего действия. Благодаря ДДТ более 1 млрд человек спасено от малярии. Без его применения для борьбы с личинками комаров-переносчиков от этого заболевания ежегодно погибало бы более 1 млн человек в тех районах, где угроза заболевания малярией особенно велика. Кроме этого, ДДТ способствует искоренению таких болезней, как чума, тиф, желтая лихорадка, лейшманиоз, филяриоз, колорадская клещевая лихорадка и др.

Однако исследования биосферы показали, что в настоящее время в природной среде продолжает циркулировать 1 млн т ДДТ, загрязняющего почву и растения, попадающего в организмы человека и животных. Такое огромное количество этого стойкого токсичного вещества осталось в биосфере из 1,5 млн т ДДТ, использованных много лет назад для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур.

Пестицид ДДТ токсичен (ядовит). Он очень устойчив в природных условиях, накапливается в окружающей среде, жировых тканях животных и людей. Это вещество отрицательно влияет на нервную систему и обмен веществ у высших животных и человека, поэтому очень опасно. С 1970 г. применение ДДТ в сельском хозяйстве нашей страны запрещено.

Факты, подобные истории применения ДДТ, питают *хемофобию* — отрицательное отношение к использованию людьми достижений химической науки и производства. Не стоит культивировать у себя такой настрой по отношению к химии, ведь человечеству просто не выжить в наше время без ее продукции. Но надо постоянно помнить об экологическом аспекте ее применения, учитывать прямые и отдаленные последствия воздействия на экосистемы Земли и человека как их части.

Для сохранения собранного урожая применяют *кумариновые соединения*, вызывающие у грызунов внутреннее кровоотечение. Эти вещества не опасны для людей и домашних животных.

Феромоны — это химические средства внутривидовой сигнализации у животных, летучие вещества, выделяемые в окружающую среду. Различают феромоны половые, возбуждающие, успокаивающие, сбора, тревоги, следа. Первые наиболее изучены, многие из них синтезированы и применяются для борьбы с вредными насекомыми путем заманивания самцов в ловушки и дезориентации их в период спаривания. В качестве феромонов используют производные циклогексенкарбоновых кислот — сиглуры, медлуры, тримедлуры и другие вещества.

Гербицидами могут служить ростовые вещества. К наиболее важным ростовым гербицидам относят 2,4-дихлорфеноксиксусную кислоту. В высоких концентрациях это вещество способствует ускоренному росту сорняков, в результате чего они погибают, ибо рост их становится настолько бурным, что корневая система не успевает обеспечить растения питательными веществами. 80% гербицидов используют для уничтожения сорняков (химической прополки) в посевах кукурузы, сои, хлопчатника, пшеницы, риса, сахарной свеклы.

Для предуборочного удаления листьев хлопчатника, семенных посевов бобовых, картофеля, подсолнечника и риса применяют особые вещества — *дефолианты*, вызывающие опадание листьев растений. В качестве дефолианта в нашей стране чаще всего применяют хлорат магния.

В заключение важно упомянуть о *регуляторах роста*, которые стимулируют или тормозят рост и развитие растений. Примером таких веществ могут служить тиио-

мочевина $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, роданид аммония NH_4SCN и др. Лучшее укоренение черенков, регулирование плодоношения, чеканка растений, ускорение созревания плодов и прорастания клубней достигаются применением ауксинов и антиауксинов.

Отрицательные последствия применения пестицидов и борьба с ними

Широкое применение пестицидов не только ведет к росту урожайности, увеличению производительности труда, рентабельности сельскохозяйственного производства, но и имеет отрицательные последствия. В качестве последних можно назвать:

- 1) гибель диких животных при обработке полей пестицидами;
- 2) массовое размножение вредителей после применения пестицидов;
- 3) появление вредителей, устойчивых к пестицидам.

Гибель диких зверей объяснялась тем, что пестициды оказывались опасными не только для вредителей, но и для теплокровных животных, чему способствовала концентрация пестицидов в трофических цепях.

Массовое размножение вредителей после применения пестицидов объясняется тем, что вместе с вредными насекомыми уничтожалось и последующее звено — хищные насекомые.

Живая природа — это не пассивный объект нашего воздействия, она отвечает на него активной приспособительной реакцией. Этим объясняется появление вредителей, устойчивых к пестицидам, причем их количество увеличивается. В 1965 г. было 120 устойчивых видов, в 1978 г. — 250, в 1983 г. — 430, а в 1988 г. — уже более 500 видов.

Движение воздуха в атмосфере и воды в гидросфере, другие физико-химические процессы приводят к тому, что при обычной технологии применения пестициды распространяются далеко за пределы объекта, для которого были предназначены.

Под действием физико-химических факторов и микроорганизмов почвы пестициды в конечном счете распадаются, но некоторые из них образуют при этом токсич-

ные вещества. Многие пестициды способны не распадаться долгое время, как, например, хлорорганические.

Увеличивающееся количество фактов нежелательных последствий применения пестицидов побудило многих ученых выступить против их повсеместного использования.

Очевидно, правомочен вопрос: «Не следует ли полностью отказаться от пестицидов?»

Однако отказаться сейчас от пестицидов человечество не может, но уменьшить их вредное влияние на природу возможно, если использовать интегрированную систему борьбы с вредителями, включающую в себя следующие методы:

1. Карантинный метод включает комплекс мер, позволяющих предупредить распространение наиболее опасных вредителей.

2. Селекционный метод состоит в выведении сортов растений и пород животных, устойчивых к болезням и вредным насекомым. Сорта подсолнечника, выведенные Л. А. Ждановым и В. С. Пустовойтом, устойчивы к подсолнечниковой моли-огневке, заразице и мучнистой росе.

3. Агротехнический метод включает приемы обработки почвы, введение севооборотов, соблюдение срока посевов и технологии уборки, строгое соблюдение научных рекомендаций применения пестицидов: внесение их в указанных дозах и обусловленной концентрации, неукоснительное соблюдение правил транспортировки, хранения и внесения. Можно проиллюстрировать этот метод примером из практики, когда при весенней культивации и бороновании зяби часть личинок хлебного жука гибнет от механического воздействия, а оказавшиеся на поверхности становятся добычей грачей. При посеве одной и той же культуры на одном месте из года в год гарантируется не только обилие корма для вредителей, но и его постоянство. Смена культуры ухудшает кормовые условия и приводит к снижению численности вредных насекомых.

4. Химический метод непрерывно совершенствуется благодаря созданию новых пестицидов с высокой избирательностью действия и большой скоростью распада.

Совершенствуется и технология применения пестицидов. Уменьшается их расход, а следовательно, и распространение в окружающей среде. Применяется ультрамалобъемное опрыскивание, позволяющее уменьшить расход препарата во много раз при той же эффективности. Она еще более возрастает, если сообщить распыляемым каплям электрический заряд, при котором они «прилипают» к листьям растений, имеющих противоположный заряд.

5. Физический способ можно проиллюстрировать на таком примере: в борьбе с ночными насекомыми применяют оптические ловушки, представляющие собой лампы накаливания или ультрафиолетовые лампы. Ультразвук оказывает подавляющее действие на микробов, отпугивает грызунов. Ток высокого напряжения можно использовать для прополки сои, хлопка, сахарной свеклы. Электрогенератор, работающий от вала отбора мощности трактора, создает напряжение 1500—3000 В, которое сообщается на горизонтальную штангу, вынесенную в полевую зону. С ней соприкасаются и погибают сорняки, более высокие, чем культурные растения. Большое достоинство электропропольщика — уничтожение сорняков не только в междурядье, но и в самом рядке.

6. Биологический метод наиболее перспективен в экологическом отношении, поскольку не вызывает загрязнения окружающей среды. Он основан на использовании: 1) энтомофагов и паразитов вредителей; 2) хищных и насекомоядных птиц и млекопитающих; 3) микробов и вирусов — возбудителей болезней вредителей; 4) синтетических аналогов биологически активных веществ. Например, паразита-яйцеда трихограмму успешно используют для уничтожения кукурузного мотылька, капустной совки и других вредителей. Созданы микробиологические препараты, вызывающие болезни у вредителей: энтобактерин и др.

Хорошие результаты дает применение аналогов природных биологических веществ, выделяемых вредителями, например аттрактантов. Синтетический аналог полового аттрактанта может привлечь к ловушке огромное количество самцов, тем самым воспрепятствовать оплодотворению самок и последующему размножению вредителей.

Химизация животноводства — это комплекс мер, способствующих повышению качества кормов и продуктивности животных. Основные ее направления:

- производство химических консервантов и стабилизаторов кормов;
- производство кормовых дрожжей и микробиологического белка;
- использование мочевины и других кормовых добавок;
- применение стимуляторов роста животных.

Так, для создания прочной кормовой базы важно не только увеличить заготовку кормов, но и улучшить их качество, снизить потери при уборке и хранении. Наиболее прогрессивная форма заготовки зеленых кормов — химическое консервирование, так как оно обеспечивает хорошую сохранность питательных веществ, подавляет развитие гнилостных и маслянокислых бактерий, предотвращает нежелательные ферментативные процессы. В качестве консервантов используют пропионовую и бензойную кислоты, дисульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и гидросульфат натрия NaHSO_4 , концентрат низкомолекулярных кислот. Химические добавки при силосовании трав, кукурузы, подсолнечника и бобово-злаковых смесей повышают качество корма и значительно сокращают потери питательных веществ. Для повышения содержания перевариваемого протеина в рационах скота и птицы используют кормовые дрожжи, белки микробного происхождения, мочевину и другие вещества. Так, применение 1 т кормовых дрожжей в рационе птицы позволяет дополнительно получить по 2 т мяса или 35 тыс. яиц.

При составлении пищевых рационов для откорма животных в настоящее время экологически более обоснованно вводить в растительную пищу незаменимые аминокислоты, которые получают ферментативным или полным синтезом. Так, добавкой 0,4% лизина к пшеничной муке можно повысить ее биологическую ценность не менее чем на 50%.

Недостаток протеина в рационе животных можно восполнить, используя мочевину, бикарбонат аммония и

другие аммонийные соли органических и минеральных кислот, безопасные в экологическом отношении. Скармливание животным мочевины позволяет экономить от 20 до 35% кормового белка.

Полноценность рационов сельскохозяйственных животных во многом определяется тем, насколько они сбалансированы по содержанию минеральных веществ, витаминов и других биологически активных веществ.

Напомним значение одного из важнейших биогенных элементов — фосфора. Он входит в состав молекул сложных белков, нуклеиновых кислот, фосфатидов, фитина и других веществ, без которых невозможна жизнь. Содержание фосфора в теле животного (в пересчете на P_2O_5) достигает 1%.

Фосфор вместе с кальцием составляет основу костей животных. На эти два элемента приходится около 65—70% всех минеральных веществ. Они играют очень важную роль в обмене веществ, поэтому для нормального роста и развития животные нуждаются в кормовых фосфатах. Включение их в рацион коров на 5—10% увеличивает надои молока. Для восполнения дефицита фосфора в качестве кормовых добавок используют также гидроортофосфаты натрия и аммония, кормовой преципитат. Вместе с тем избыток фосфора в рационе затрудняет всасывание и усвоение организмом животного солей магния.

Важную роль в организме животных играют и другие химические элементы. Железо, медь, марганец, кобальт и кальций участвуют в синтезе гемоглобина, сера — в синтезе белка. Иод является составной частью гормона щитовидной железы, хлор — соляной кислоты. Многим животным необходима поваренная соль, содержащая натрий и хлор.

Применение витаминов и стимуляторов роста обеспечивает увеличение суточных привесов крупного рогатого скота, свиней, овец и цыплят.

Чаще всего биологически активные вещества дают в виде так называемых премиксов — смеси микроэлементов, витаминов, ферментных препаратов, антибиотиков.



- 1 Что понимают под химизацией сельского хозяйства? Каковы ее основные направления?
- 2 Рассмотрите на примерах взаимосвязь растений и почвы.
- 3 Что такое ППК? Какие существуют виды поглощения веществ почвой?
- 4 Рассмотрите общую классификацию удобрений и сравните экологическую безопасность минеральных и органических удобрений.
- 5 Какова классификация удобрений: а) минеральных; б) органических? Ответ иллюстрируйте примерами.
- 6 Какую роль играют микроудобрения в повышении урожайности сельскохозяйственных культур? Существуют ли ультрамикроудобрения? Приведите примеры.
- 7 Что понимают под химической мелиорацией почв? Какие ее виды вам известны? В чем сущность каждого из видов?
- 8 Что такое пестициды? Какие виды пестицидов вы знаете? Какие из них используются: а) в вашем приусадебном (дачном) хозяйстве; б) в быту?
- 9 Как уменьшить отрицательные последствия применения пестицидов на практике?
- 10 Какие направления химизации животноводства вы знаете? Расскажите о каждом из них и опишите значение отдельных химических веществ в животноводстве для решения продовольственной проблемы.

§ 26 Химия и проблемы охраны окружающей среды

В наши дни проблема охраны окружающей среды чрезвычайно возросла в связи со значительным, а очень часто и катастрофическим воздействием хозяйственной деятельности человека на природу.

Производственная деятельность человека нанесла биосфере — живой оболочке Земли — серьезный урон, нарушив сложившееся за время существования планеты

экологическое равновесие. Загрязнение окружающей среды в нашем сознании связывается в первую очередь с отравлением воды, воздуха, земли, которое может непосредственно влиять на здоровье и самочувствие человека. Однако химическое загрязнение чревато и косвенными эффектами. Например, большие выбросы углекислого газа сказываются на климате, что, в свою очередь, отражается на производстве продуктов питания; изменение концентраций биогенных элементов (азота, серы, фосфора, калия и др.) приводит к гибели одних популяций и бурному размножению других.

Основные типы загрязнения и их важнейшие источники иллюстрирует рисунок 52.

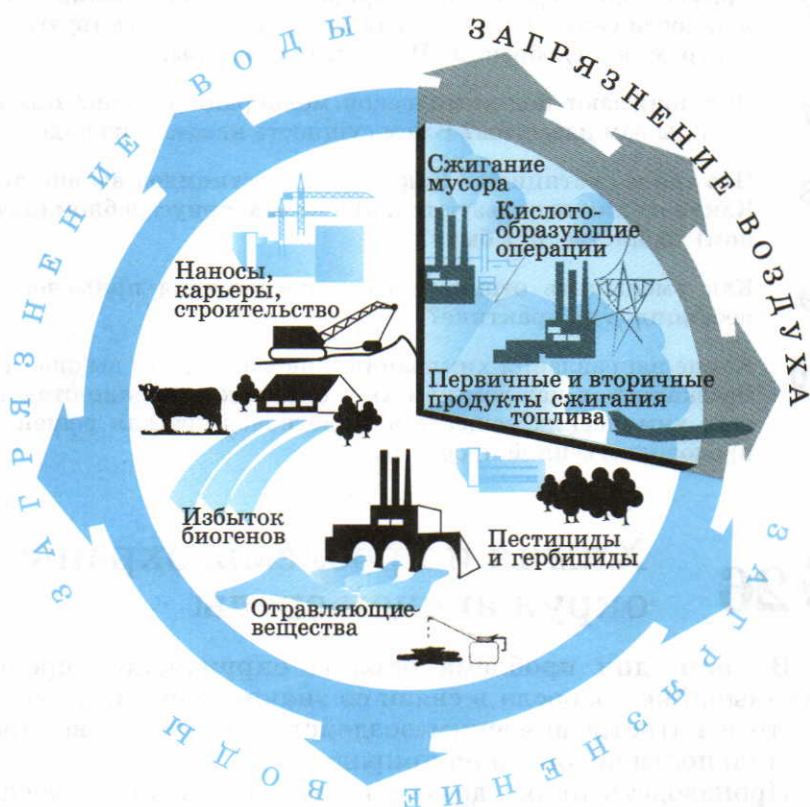


Рис. 52. Загрязнение воды и воздуха

Химическое загрязнение окружающей среды обусловлено следующими факторами:

1) повышением концентрации биогенных элементов из-за канализационных сбросов и стока с полей удобрений, вызывающих бурное развитие водорослей и нарушение баланса в существующих экосистемах;

2) отравлением воды, почвы и воздуха отходами химических производств;

3) воздействием на воду и почву продуктов сжигания топлива, снижающих качество воздуха и вызывающих кислотные дожди;

4) потенциальным заражением воздуха, воды и почвы радиоактивными отходами, образующимися при производстве ядерного оружия и атомной энергии;

5) выбросами углекислого газа и химических веществ, снижающих содержание озона, что может привести к изменению климата или образованию «озоновых дыр».

Охрана атмосферы от химического загрязнения

Как вы уже знаете, атмосферный воздух представляет собой смесь газов, содержащую (по объему) 78,09% азота N_2 , 20,95% кислорода O_2 , 0,93% аргона Ar, 0,03% углекислого газа CO_2 .

В процессе развития жизни на Земле все живые организмы, в том числе и человек, приспособились именно к такому составу атмосферы и очень чутко реагируют на его изменения.

Особое значение имеет кислород как главный компонент биологического окисления. Для поддержания обмена веществ требуется непрерывная доставка кислорода в ткани и клетки. Атмосферный азот служит источником веществ, необходимых для питания растений, а углекислый газ — для осуществления процесса фотосинтеза.

Атмосфера оказывает не только прямое влияние на живые организмы, но и косвенное, поскольку от нее зависит характер солнечной радиации, достигающей поверхности Земли, климат и другие факторы, регулирующие существование биосферы.

Атмосфера — регуляторный механизм биосферы

Атмосфера является одной из главных частей механизма, регулирующего круговорот воды, кислорода, азота, углерода. Значение атмосферы состоит в том, что она служит экраном, защищающим жизнь на Земле от губительных воздействий из космоса. Через атмосферу проникают солнечные лучи — источник жизни. Атмосфера прозрачна для электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 0,3 до 0,52 нм, в которых заключено 82% всей энергии солнечных лучей, а также для радиоволн с длиной от 1 мм до 30 м. Жесткое коротковолновое излучение — рентгеновские и γ -лучи — поглощается всей толщей атмосферы и не доходит до поверхности Земли.

Особое значение имеет атмосферный озон O_3 , интенсивно поглощающий коротковолновые ультрафиолетовые лучи с длиной волны менее 0,29 нм. Таким образом, атмосфера защищает жизнь на Земле от коротковолновых лучей. Вместе с тем она пропускает инфракрасное излучение солнца, но благодаря содержащимся в ней озону, углекислому газу и водяному пару непрозрачна для инфракрасного излучения Земли. Если бы эти газы не содержались в атмосфере, Земля превратилась бы в безжизненный шар, средняя температура на поверхности которого была бы $-23^\circ C$, в то время когда она фактически равна $+14,8^\circ C$. Жизнь в той форме, в которой она существует на Земле, возможна лишь при наличии атмосферы со всеми ее физическими и химическими свойствами.

Естественное загрязнение атмосферы можно рассматривать как фактор, способствующий ее регуляторной функции. Поэтому сам термин «загрязнение» здесь является в какой-то мере условным. В атмосферу попадают газы, выделяющиеся в результате горения лесов, извержения вулканов, биохимических реакций. Особое значение имеет естественная атмосферная пыль. Она образуется при выветривании горных пород, эрозии почв, лесных и торфяных пожарах. В атмосфере она создает ядра конденсации, без которых было бы невозможно образование осадков: снега, дождя.

Искусственное (антропогенное) загрязнение может быть связано с попаданием в атмосферу:

1) твердых частиц (цементная и резиновая автомобильная пыль, пыль горно-металлургических предприятий и т. д.);

2) газообразных веществ (углекислый и угарный газы, оксиды азота и серы, метан и аммиак, углеводороды и другие летучие соединения — бензин, растворители и т. д.);

3) радиоактивных веществ, поступающих в воздух в результате взрывов атомных и ядерных бомб, аварий на атомных электростанциях, добычи урана и использования радиоактивных веществ в различных технологических процессах;

4) свинца и других тяжелых металлов.

Изменение свойств атмосферы в результате загрязнения

Искусственное загрязнение оказывает и прямое, и косвенное воздействие на живые организмы. Прямое токсическое действие на организмы оказывают, например, оксиды серы и азота. Оксид серы (IV) SO_2 обладает сильным раздражающим действием на глаза, носоглотку, ткань легких. У растений он разрушает хлоропласты и другие клеточные органоиды. Интенсивность фотосинтеза при этом снижается в 1,5—2 раза. Особенно чувствительны к SO_2 хвойные растения. При концентрации всего одной части SO_2 на миллион частей воздуха всего в течение двух месяцев у пятилетних елей происходит пожелтение и опадение хвои.

Оксиды азота (NO и NO_2) — токсичные соединения, вызывающие раздражение дыхательных путей, а в высоких дозах — отек легких. Кроме этого, оксиды азота и серы образуют в атмосфере азотную и серную кислоты, которые в виде кислотных дождей (рис. 53) выпадают вместе с осадками и вызывают гибель наземных растений и водных организмов. Они наносят большой вред архитектурным и скульптурным памятникам из мрамора, разрушают металлические крыши и конструкции — мосты и опоры.

Искусственное загрязнение оказывает косвенное воздействие на атмосферу, изменяя ее свойства. Так, в результате увеличивающегося сжигания топлива и уменьшения площадей, занятых земной растительностью, фотосинтетическая генерация (восстановление кислорода из



Рис. 53. Кислотные осадки и их влияние на экосистемы

углекислого газа в результате фотосинтеза) в настоящее время уменьшилась на 30% по сравнению с предысторическим периодом. Ежегодная убыль кислорода составляет 31,62 млрд т. Если учесть, что в атмосфере содержится 1200 трлн т кислорода, то его количество в атмосфере уменьшается в год на 0,0025%. Казалось бы, очень немного, но, очевидно, в конце концов встанет вопрос о введении ограничений на потребление кислорода.

Гораздо хуже обстоит дело с озоном. Максимальная концентрация его в атмосфере наблюдается на высоте 20—25 км. Известно, что озон поглощает ультрафиолетовые лучи. При этом он сильно разогревается и препятствует по-

тере тепла нижними слоями атмосферы. Помимо этого, озон, как и углекислый газ, усиленно поглощает инфракрасное излучение Земли. Следовательно, озон не только «спасает» все живое на планете от ультрафиолетовых лучей, но вместе с углекислым газом играет важную роль в тепловом балансе атмосферы и всей Земли.

Накопление углекислого газа и других веществ — причина парникового эффекта (глобального потепления климата). Вам знакомо, как нагревается автомобиль изнутри, когда он стоит на солнце с закрытыми окнами. Причина в том, что солнечный свет проникает через стекла и поглощается сиденьями и другими предметами салона. При этом световая энергия превращается в тепловую, которую предметы отражают в виде инфракрасного излучения. В отличие от света, оно не проникает сквозь стекла наружу, т. е. улавливается внутри автомобиля. За счет этого повышается температура. То же самое происходит и в парнике, отчего и произошел термин «парниковый эффект».

Озоновый экран разрушается оксидами азота, соединениями хлора и фтора, попадающими в атмосферу в результате распада фреонов, которые применяют в холодильной и парфюмерно-косметической промышленности.

Чтобы минимизировать загрязнения атмосферы, необходимо:

- 1) производить очистку выбросов в атмосферу от твердых и газообразных загрязняющих веществ с помощью электрофильтров, жидких и твердых поглотителей, циклонов и др.;
- 2) использовать экологически чистые виды энергии;
- 3) применять малоотходные и безотходные технологии;
- 4) добиваться уменьшения токсичности автомобильных выхлопных газов путем совершенствования конструкции двигателей и применения катализаторов, а также совершенствовать существующие и создавать новые электромотоциклы и двигатели, работающие на водородном топливе.

Охрана водных ресурсов

Жизнь протекает в водной среде. Животные, растения на 70—80% состоят из воды. Потеряв 50% своей массы в результате голодания, человек может остаться в живых, но потеря 15—20% массы в результате обезвоживания — смертельна.

Все реакции обмена веществ в организме человека, и в первую очередь реакции гидролиза, протекают или с участием воды, или в водной среде.

Но вода — не только условие жизни индивидуального организма. Без нее невозможно было бы существование биосферы, т. е. жизни на Земле, поскольку круговорот веществ и энергии в биосфере возможен только с участием воды.

Круговорот воды действует непрерывно. Он реализуется в трех основных географических объектах: океан — атмосфера — суша. С поверхности Мирового океана ежегодно испаряется $453\,000\text{ км}^3$ воды. Осадки, выпадающие на землю, составляют $525\,000\text{ км}^3$. Превышение происходит за счет испарения воды с других водных поверхностей и транспирации влаги растениями.

Испаряющаяся вода, конденсируясь, образует облака и в виде осадков выпадает на землю. Они поглощаются почвой, и в результате подземного и поверхностного стока вода возвращается в моря и океаны.

Круговорот воды — это хорошо отрегулированный механизм, который непрерывно «качает» воду из океана на материк. При этом вода очищается.

Водные ресурсы Земли составляет соленая и пресная вода. Причем 97,2% от общего запаса в 1345 млн км^3 приходится на воды Мирового океана. Понятно, что на долю пресной воды приходится оставшиеся 2,8%, но если исключить полярные ледники, пока недоступные для использования, то выяснится, что практически можно использовать лишь 0,3% (табл. 23).

Теоретически можно считать водные ресурсы неисчерпаемыми, если принять, что при их рациональном использовании они непрерывно возобновляются в процессе круговорота. Вместе с тем потребление воды увеличивается, так как она служит одним из главных видов сырья для промышленности. Ее в огромных количествах используют в качестве теплоносителя и теряют в процессе охлаждения и подогрева.

В металлургии для выплавки 1 т чугуна и переплавки его в сталь требуется 300 м^3 воды, для получения 1 т меди — 500 м^3 , 1 т никеля — 4000 м^3 . Одним из главных потребителей воды является производство синтетических материалов. Для получения 1 т синтетического каучука нужно 2100 м^3 воды, лавсана — 4200 м^3 , капро-

Части гидросферы	Часть от общего объема пресной воды, %	Объем пресной воды, км ³
1. Ледники	85	24 000 000
2. Подземные воды	14	4 000 000 в зоне активного водообмена
3. Озера	0,6	230 000
4. Почвенная влага	0,3	75 000
5. Пары атмосферы	0,05	14 000
6. Речные воды	0,004	1132,76
Итого	100	28320132,76

на — 5600 м³. Для изготовления автомобиля нужно 246 м³ воды, а для запуска межконтинентальной баллистической ракеты — 189 000 м³.

В горнодобывающей промышленности воду широко используют для добычи полезных ископаемых: при использовании гидромониторов, транспортировке, отделении минералов от руды методом флотации.

С потреблением огромного количества воды связано целлюлозно-бумажное производство. На производство 1 т бумаги требуется 250 м³ воды.

Еще больше расходуют воды в сельском хозяйстве: животноводстве и растениеводстве.

При бережном отношении к воде можно уменьшить ее расход как в промышленном и сельскохозяйственном производстве, так и в коммунально-бытовом хозяйстве. Потребность в ней одного жителя крупного города со-

ставляет 35 л в сутки. Но за счет нерационального ее использования, потерь при транспортировке к потребителю, неисправности оборудования в квартирах (протекающие краны и сливные бачки) она порой увеличивается до 700 л. Запасы пресной воды в зонах интенсивной хозяйственной деятельности и проживания большинства людей становятся недостаточными, поэтому уже сейчас необходимо думать о ее сбережении.

Все химикаты, которые используют, хранят, проливают, закапывают в землю, могут попасть в грунтовые воды.

Загрязнение воды стало грозной опасностью для человечества. На рисунке 54 изображены важнейшие источники ее загрязнения. Рассмотрим основные виды загрязнений.



Рис. 54. Загрязнение грунтовых вод

Загрязнение *твердыми частицами* происходит при попадании в водоемы песка, глины, шлаков, пустой породы и других твердых отходов добывающей, металлургической, химической и строительной промышленности.

Загрязнение *минеральными веществами*:

1) соединениями металлов (высокотоксичными — свинцом, ртутью, редкоземельными — кадмием, селеном, литием и др.), в результате чего при превышении предельно допустимой концентрации (ПДК) у людей поражаются органы слуха, зрения, нервная система, возможны случаи паралича и рождения детей с различными физическими и психическими аномалиями;

2) минеральными удобрениями, в результате попадания которых в водоемы наблюдается эвтрофикация, т. е. умеренное разрастание водной растительности (водоем со зловонной зеленой жижей вы, очевидно, видели не раз).

Загрязнение *органическими веществами промышленного происхождения*, входящими в состав стоков химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и других видов промышленности. Среди таких веществ встречаются фенол, диоксин, СМС.

Загрязнение *нефтью и ее производными*. Одна тонна нефти, растекаясь по водной поверхности, способна занять площадь в 12 км^2 , а 1 л нефти может сделать непригодным к употреблению 1 млн л воды, т. е. столько ее, сколько бы хватило для семьи из 4 человек в течение 20 лет. Нефтяная пленка представляет собой преграду для газообмена между водой и атмосферой. Она препятствует поглощению водой кислорода и углекислого газа, вызывая гибель планктона. Эта пленка представляет собой большую опасность для морских птиц и животных. Оперение птиц, вымазанное нефтью, теряет свои водонепроницаемые свойства, что приводит к их гибели.

Органические вещества биологического происхождения содержатся в бытовых и животноводческих стоках. Попадая в водоемы, эти стоки делают воду непригодной для питья, вызывают гибель рыбы, являются причиной эвтрофикации.

Пестициды, как и тяжелые металлы, двигаясь по трофической цепи: фитопланктон → зоопланктон → мелкие рыбы → крупные рыбы, достигают в теле последних такой концентрации, которые могут быть смертельными для человека.

Кардинальным решением проблемы борьбы с загрязнением водной среды (гидросферы) был бы полный переход на безопасные технологии, при которых исключался бы сброс каких-либо стоков, а также разработка технологий с минимальным потреблением воды. Но разработка и внедрение малоотходных технологий — дорогостоящи и сложны, поэтому первоочередное значение приобретает процесс очистки сточных вод, включающий:

1) очистку и обеззараживание бытовых и животноводческих стоков;

2) очистку стоков от последствий обслуживания автотранспорта и сельскохозяйственной техники;

3) очистку стоков, содержащих нефтепродукты.

Перспективны способы очистки воды от нефтепродуктов с помощью микроорганизмов и растений. Известны микроорганизмы, способные питаться углеводородами. Эксперименты, проведенные с использованием грибка *Candido lipolitica*, показали, что небольшие водоемы могут быть очищены от нефти за 5—6 дней.

Охрана земельных ресурсов

О роли почвы — тонкой пленки, покрывающей часть суши, толщина которой колеблется от 1,5—2 см до 2 м, подробно рассказано в параграфе «Химия и сельское хозяйство». Здесь же мы рассмотрим факторы, понижающие почвенное плодородие, и факторы, вызывающие загрязнение земельных угодий.

Эрозия (от лат. *erodere* — разъедание) понижает плодородие почвы. Это явление, которое принесло и приносит человечеству страшные беды. На образование плодородного слоя почвы уходят тысячелетия, уничтожен он может быть за 15—20 лет, а при сильных ураганах и ливнях — за несколько дней или часов. Существуют два основных вида эрозии — водная и ветровая. Борьба с ними включает комплекс мероприятий:

- *лесонасаждение*;
- *агротехнические приемы*, например создание долголетних культурных пастбищ, снегозадержание, внесение органических (но не минеральных) удобрений;
- *почвозащитная система земледелия*, заключающаяся в безотвальной вспашке и оставлении стерни на поверхности почвы;

• *создание и внедрение почвозащитного земледелия*, препятствующего технической эрозии, которая возникает как результат непосредственного разрушения слоя почвы техническими средствами, в основном колесами и гусеницами машин;

• *недопущение загрязнения почвы* остатками строительных деталей (панелей, блоков, кирпичей, золы, шлака), нефтью и нефтепродуктами, веществами, попадающими в почву из атмосферы (соединениями свинца, мышьяка, ртути, меди и т. д.);

• *правильное применение удобрений и пестицидов*. Около 20%, а иногда и все 50% удобрений не усваиваются растениями, они остаются в почве тяжелым грузом для ее биоценоза. Пестициды могут попасть в почву и нарушить сложившиеся в ней трофические связи.



- 1 Назовите основные факторы, вызывающие химическое загрязнение окружающей среды.
- 2 Охарактеризуйте роль атмосферы для обеспечения жизнедеятельности биосферы — живой оболочки Земли.
- 3 Назовите основные источники химического загрязнения атмосферы и укажите пути борьбы с ними.
- 4 Что такое кислотные дожди? Какую роль играют они в природе и в жизни человека? Как с ними бороться?
- 5 Что такое парниковый эффект? Какую роль он играет в природе и в жизни человека?
- 6 Охарактеризуйте роль гидросферы (водной оболочки Земли) для жизнедеятельности биосферы и человека.
- 7 Назовите основные источники химического загрязнения гидросферы и пути борьбы с ними.
- 8 Что такое эрозия почвы? Какие виды эрозии вы знаете и как с ней бороться?

§ 27 Химия и повседневная жизнь человека

Химия, обладая огромными возможностями, создает невиданные ранее материалы, умножает плодородие почвы, облегчает труд человека, экономит его время, одевает, со-

хранит его здоровье, создает ему уют и комфорт, изменяет внешность людей. Но та же химия может стать и опасной для здоровья человека, даже смертельно опасной.

Писатель-фантаст и ученый-биохимик Айзек Азимов писал в одной из своих повестей: «Химия — это смерть, упакованная в банки и коробки». Сказанное справедливо не только по отношению к химии, но и по отношению к электричеству, радиоэлектронике, транспорту. Мы не можем жить без электричества, но оголенный провод смертельно опасен; мы любим смотреть телевизор, но за его задней панелью напряжение в тысячи вольт; автомобиль очень нам необходим, но под его колесами нередко погибают люди. Использование людьми достижений современной техники и химии требует высокой общей культуры, большой ответственности и, конечно, знаний.

Возьмем, к примеру, такие необходимые для здоровья человека вещества, как лекарства. Даже они могут быть исключительно опасными, если использовать их неразумно, неграмотно, например при самолечении.

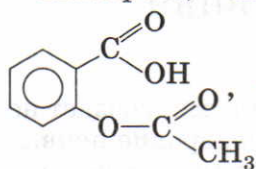
Давайте посмотрим, что имеется в домашней аптечке.

Домашняя аптечка

Пероксид водорода (H_2O_2) — отличный антисептик. Однако если перепутать 1—2%-й раствор пероксида с пергидролем (30%-м раствором), то можно получить сильные ожоги на коже, слизистых оболочках.

Нашатырный спирт (водный раствор аммиака NH_3) возбуждает дыхательный центр. Этим пользуются, чтобы вывести больного из состояния обморока. Есть аммиак и в нашатырно-анисовых каплях, которые известны как отхаркивающее средство. Однако большие дозы аммиака могут остановить дыхание. А попав в глаза, он быстро проникает в ткани, вплоть до зрительного нерва, и может нанести ему глубокие, иногда необратимые повреждения.

Аспирин, или *ацетилсалициловая кислота*



— один из препаратов, который широко

применяют как жаропонижающее, противовоспалительное, болеутоляющее и противоревматическое средство. Интересно, что это лекарство немного замедляет процесс свертывания крови. Этим нередко пользуются врачи для предотвращения образования тромбов после операций, а также при нарушении кровообращения.

Однако эти свойства аспирина могут вызвать и неприятные последствия в случае приема его в больших дозах. Способность сдерживать свертывание крови может привести к кровотечениям. А так как аспирин — это кислота, то его избыток может способствовать раздражению слизистой оболочки желудка и появлению язвы.

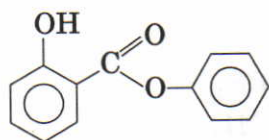
Лекарства для лечения сердечно-сосудистой системы — это *валидол*, *корвалол*, *нитроглицерин*. Последнее средство наиболее эффективно снимает спазмы сосудов сердца. Разумеется, если беспокоит боль в сердце, нельзя полагаться только на лекарства, необходимо обязательно обратиться к врачу!

В аптечке, конечно, найдутся средства лечения пищеварительной системы.

В случае употребления несвежей пищи или при нарушении простейших гигиенических правил в кишечник могут попасть чужеродные организмы, которые, размножаясь, вызывают тяжелое состояние — диспепсию.

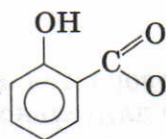
Наиболее популярным средством борьбы с этим заболеванием является *салол* в чистом виде или как компонент лекарственной смеси.

Салол (фениловый эфир салициловой кислоты)

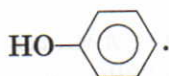


в щелочной среде кишечника гидро-

лизуется до салициловой кислоты



и фенола



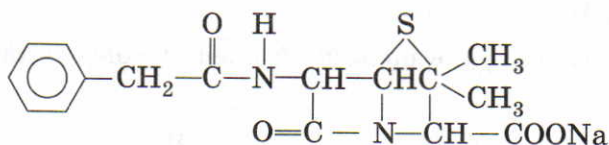
Оба эти вещества подавляют деятельность чужеродных микроорганизмов. Таким же действием обладают и другие средства: *фталазол*, *сульгин*.

Наряду с этими лекарствами, которые продаются без рецепта, есть более сильные, борющиеся с микроорганизмами. Это *антибиотики*, их без рецепта не продают. Если не жалеть сильнейших антибиотиков, чтобы избавиться от насморка, то может случиться так, что они не помогут при более серьезных заболеваниях. Дело в том, что поколения микроорганизмов сменяются очень быстро — каждые 20—50 мин, т. е. существуют различные условия для быстрого естественного отбора наиболее приспособленных. Через достаточно большое число поколений — а их смена произойдет за 2—3 недели — в организме может остаться разновидность микробов, не только не боящаяся данного лекарства, но даже неплохо чувствующая себя в нем. Таким образом, появляется клан стрептококков или пневмококков, приученных к антибиотик.

Создателем отечественного антибиотика *пенициллина* (от латинского наименования плесени *Penicillium notatum*, из которой он выделен) стала профессор З. В. Ермольева. Черты ее биографии и жизненного подвига использованы В. Кавериным в романе «Открытая книга» (возможно, вы видели по телевидению одноименный фильм).

Благодаря пенициллину и ряду других антибиотиков перестали быть смертельными воспаление легких и заражение крови.

Натриевая соль бензилпенициллина



хорошо растворяется и способна проникать в ткани, оказывая более длительное и стабильное действие, чем бензилпенициллин.

Однако ряд микроорганизмов «научились» лишать препарат активности, поэтому пенициллин бесполезно

применять для лечения тифа, туберкулеза, вирусных болезней.

В аптечке часто можно найти *витамины*. Строго говоря, это не лекарства, а жизненно необходимые организму вещества. В руках умелого врача разнообразные витамины — могучее средство укрепления организма, повышения общего тонуса, сопротивления заболеваниям.

В настоящее время широко используются поливитаминные препараты: «Компливит», «Ундевит», «Витрум» и др.

Лекарственные препараты — сильнодействующие средства, ими надо пользоваться осмотрительно. И если вы все-таки занялись самолечением, используя лекарства, когда-то прописанные вам врачом, или те, которые вы приобрели, увидев или услышав рекламу, прочитайте внимательно в инструкции к ним разделы: «Показания», «Противопоказания», «Дозировка и способ применения». Помните: неверное применение, высокая доза могут превратить лекарство в яд!

Впрочем, надо внимательно читать и неукоснительно выполнять правила обращения с любым химическим веществом, используемым в быту.

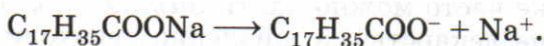
Моющие и чистящие средства

Мы широко используем в быту различные моющие средства: для стирки белья, мытья посуды, стен, полов, раковин, окон, для чистки ковров и мягкой мебели.

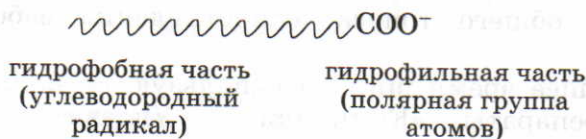
Любое моющее средство должно обладать двойной функцией: способностью взаимодействовать с загрязняющим веществом (чаще всего жиром) и переводить его в воду или водный раствор. Для этого молекула моющего вещества должна иметь гидрофобную (водоотталкивающую) и гидрофильную (любящую удерживать воду) части.

Вещества, в молекулах которых имеются гидрофобные и гидрофильные части, называют поверхностно-активными, поскольку они действуют на поверхностях, разделяющих различные по своей химической природе вещества.

Стеарат натрия (основной компонент мыла) $C_{17}H_{35}COONa$ в водном растворе диссоциирует:



Схематично стеарат-ион можно изобразить так:



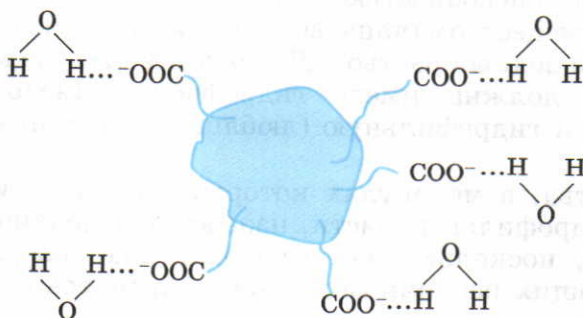
Гидрофобная часть иона проникает в гидрофобное загрязняющее вещество (жир), в результате поверхность каждой частицы или капельки загрязнения оказывается как бы окруженной оболочкой гидрофильных групп. Они взаимодействуют с полярными молекулами воды («подобное растворяется в подобном»). Благодаря этому ионы моющего средства вместе с загрязнением отрываются от поверхности ткани и переходят в водную среду (схема 16).

В настоящее время мы широко используем *синтетические моющие средства* (СМС) — детергенты. Основной СМС являются синтетические поверхностно-активные вещества, в которых длинный углеводородный предельный (чаще всего неразветвленный) радикал (как в мыле) соединен с сульфатной или сульфонатной груп-

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (МЫЛА)

Схема 16



пой. Их производство основано на продуктах переработки нефти, например:



Алкилбензолсульфонат натрия — основной компонент многих детергентов (стиральных порошков). В отличие от нерастворимых стеаратов кальция и магния, которые образуются при стирке в жесткой воде и осаждаются на ткани (забивают поры, делают ткань грубой, блеклой, плохо воздухопроницаемой), кальциевые и магниевые соли сульфокислот хорошо растворяются в воде. Следовательно, многие СМС одинаково хорошо моют как в мягкой, так и в жесткой воде. СМС действуют не только в горячей воде, но также в теплой и холодной воде, что важно, например, при стирке тканей из искусственных волокон. Да и их расход по сравнению с расходом мыла гораздо меньше (около 25% мыла идет на связывание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}).

Но ПАВ очень медленно разлагаются и, попадая со сточными водами в водоемы, оказывают вредное воздействие на живые организмы. Поэтому желательна очистка сточных вод от ПАВ в отстойниках, а в естественных условиях (в водоемах) их частично «съедают» гетеротрофные бактерии, которые входят в состав активного ила. Можно произвести биохимическую очистку в присутствии ферментов.

Кроме ПАВ, в СМС входят и другие компоненты: отбеливатели, смягчители, пенообразователи, ароматические отдушки.

Оптические отбеливатели не воздействуют на структуру ткани, они поглощают ультрафиолетовые лучи, а излучают энергию в синей области видимого спектра. Ткань приобретает при этом и белизну, и яркость.

Действующим началом химических отбеливателей служат атомарный кислород, атомарный хлор и оксид серы (IV). Эти отбеливатели разрушают не поддавшиеся моющему раствору загрязнения и цветные пятна, а заодно и дезинфицируют ткань.

Из кислородсодержащих отбеливателей наиболее распространены перборат натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и перкарбонат натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (последний как отдельный препарат известен под названием «Персоль»).

Хлорсодержащие и серосодержащие отбеливатели чаще используют как отдельные препараты, известные вам под названием «Белизна» и «Лилия» соответственно.

При использовании этих средств нужно хорошо проветривать помещение и не отбеливать сразу много белья. Следует избегать и длительного кипячения, так как образуются ядовитые газы — хлор Cl_2 и оксид серы (IV) SO_2 (как продукт разложения гидросульфита натрия NaHSO_3).

Пятна белкового происхождения трудно отстирываются и плохо обесцвечиваются химическими отбеливателями. Для их устранения используют специальные ферменты, которые вводят в качестве добавки в моющие средства. Так как эти ферменты не выдерживают высоких температур, то белье с белковыми загрязнениями стирают в теплой воде и не кипятят.

Для смягчения воды при стирке или мытье с СМС добавляют метафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_n$. Это соединение хорошо растворяется в воде и связывает часть ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в нерастворимые фосфаты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Для успешной стирки и мойки совсем не обязательна обильная пена. При использовании стиральных машин обильная пена даже нежелательна, а для чистки ковров и мягкой мебели она необходима. Поэтому существуют разные пенообразователи: стабилизаторы, усилители, разрушители пены.

Карбонат натрия Na_2CO_3 и силикат натрия Na_2SiO_3 в результате гидролиза придают растворам слабощелочную реакцию, тем самым усиливают моющее действие СМС, способствуют очистке от жировых загрязнений.

Для примера приведем состав широко рекламируемого стирального порошка для ручной стирки «ОМО intelligent»: поверхностно-активные вещества, перборат натрия, энзимы, фосфаты, стабилизаторы, полимеры, карбонаты, силикаты, оптические отбеливатели, парфюмерные добавки.

В рецептуре СМС компоненты подбирают так, чтобы именно при указанной на упаковке концентрации достигалась максимальная моющая способность композиции в целом. Поэтому стиральный порошок не следует сыпать на глазок.

На каждой вещи, будь то рубашка, пальто, костюм или плащ, всегда есть символы. Они обозначают, как правильно стирать, гладить или сушить изделия, какие стиральные порошки можно использовать и какие нельзя. Информация эта весьма полезна, но запомнить, что точно обозначает каждая метка, очень сложно. На рисунке 55 изображены наиболее распространенные международные символы, обозначающие условия по уходу за текстильными изделиями.

Первые две строки таблицы (8 символов) содержат указания о режиме стирки. Следующие две строки (7 символов) указывают на способы чистки вещей, а последний символ четвертой строки предупреждает, что вещь можно сушить только на вешалке. И наконец, символы пятой строки указывают на температурный режим глаженья или же на то, что данную вещь не гладят вообще.

Применять для мытья посуды СМС, предназначенные для стирки белья, не рекомендуется, так как эти препараты плохо смываются и могут попасть в пищу. Для мытья посуды используют специальные препараты, однако и после их применения надо хорошо споласкивать посуду.

Если основу моющих средств составляют поверхностно-активные вещества, то у чистящих средств непременным компонентом является абразив (от лат. *abrazio* — соскабливание). В современных чистящих средствах преобладает молотая пемза (природный материал — застывшая вулканическая лава); каолин (минерал каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с примесями кварца, полевого

шпата, слюды, мела (карбоната кальция CaCO_3); наждачный порошок (корунд Al_2O_3 , оксид хрома Cr_2O_3) и др.

Особым видом загрязнения является накипь. В ее состав входят в первую очередь карбонаты кальция и магния, а также силикаты, фосфаты, сульфаты.

Удаление накипи производят, естественно, кислотой более сильной, чем угольная, а если «карбонатный ске-

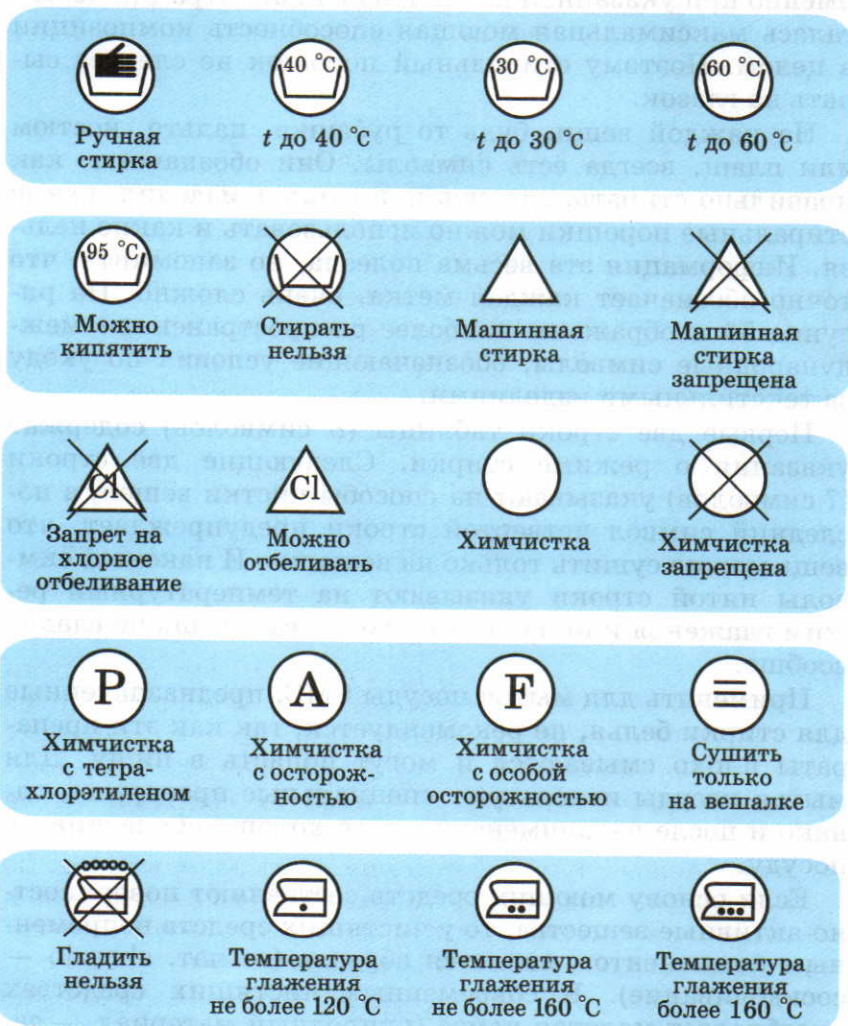


Рис. 55. Международные символы, обозначающие условия по уходу за текстильными изделиями

лет» разрушить, то и другие соединения «не удержатся» на стенках. Основу «антинакипинов» составляет сульфаминовая кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_2-\text{OH}$, иногда адипиновая кислота $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. Если у вас нет специального средства, можно воспользоваться уксусной кислотой.

Конечно, надо помнить, что никакое чистящее средство не принесет пользы, если оно попадет в желудочно-кишечный тракт с пищей и водой после чистки кухонной и столовой посуды. Необходимо тщательно смывать чистящие вещества.

Средства для борьбы с насекомыми

Регулярно убирая помещение, сохраняя в идеальной чистоте посуду, плиту, полы, белье, вы все-таки не гарантированы от появления в доме вредных насекомых. Если они появились, то на помощь приходят *инсектициды* — средства для борьбы с насекомыми. Инсектициды применяют в виде растворов, эмульсий, суспензий, аэрозолей.

Жилые помещения следует обрабатывать только препаратами, рекомендуемыми для этой цели. Сейчас в продаже их достаточно много. Это давно известные средства: хлорофос $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{P}-\text{CH}-\text{CCl}_3$, дихлофос, хлорофос-



ные карандаши и недавно появившиеся с яркими названиями «Кобра», «Раптор» и др. Большинство из них высокотоксичны и опасны для человека. Поэтому недопустимо применять эти препараты в больших количествах и часто, так как действие их сохраняется на сравнительно длительное время. Во время обработки помещения нельзя принимать пищу, пить воду, курить. Во избежание пожара нельзя распылять содержимое аэрозольных баллончиков при открытом огне. Многие инсектициды обладают аллергенным действием.

Помещение после обработки препаратами надо хорошо проветрить, так как многие инсектициды не имеют запаха.

А для избавления домашних животных от насекомых используют специальные шампуни и ошейники.

Химические средства гигиены и косметики

Слово «гигиена» происходит от греческого слова *hygieinos*, что означает «целебный, приносящий здоровье», а «косметика» — от греческого слова *kosmetike*, т. е. «искусство украшать себя».

В настоящее время термин «косметика» употребляется прежде всего в связи с уходом за кожей лица и тела. Гигиена — это раздел профилактической медицины, изучающий влияние внешней среды на здоровье человека.

Косметика и гигиена тесно соприкасаются, так как имеются косметические средства (лосьоны, кремы, шампуни, гели для душа и др.), которые выполняют и гигиеническую функцию.

К важнейшим гигиеническим средствам относят прежде всего мыла и моющие средства (см. выше). Здесь обратим внимание на некоторые другие средства, которые наиболее часто используют в обиходе.

Средства ухода за зубами

Самое распространенное заболевание зубов — кариес. Сущность его состоит в том, что под влиянием микроорганизмов и вырабатываемых ими кислот (в основном молочной $\text{CH}_3\text{—CH—COOH}$) происходит разрушение тка-

ОН

ней зуба.

Самой прочной тканью зуба является эмаль, состав которой близок к минералу гидроксиапатиту $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$. При разрушении эмали микроорганизмы попадают внутрь зуба и могут вызвать его воспаление. Закреплению микроорганизмов на эмали способствует зубной камень — твердые пористые отложения на зубах; его появление связано с тем, что остатки пищи на зубах пропитываются слюной, содержащей ионы Ca^{2+} и HPO_4^{2-} , которые образуют малорастворимую соль. Слюна здорового человека имеет среду, близкую к нейтральной ($\text{pH} = 6,75$). А кислоты, которые вырабатываются в про-

цессе расщепления микроорганизмами остатков пищи, особенно углеводной, снижают рН до 4,5—5,0. Разрушение эмали в этих условиях ускоряется.

Важнейшим средством ухода за зубами являются зубные пасты. Основные компоненты зубной пасты следующие: абразивные, связующие, пенообразующие вещества и загустители. Первые из них обеспечивают механическую очистку зубов от налета и полировку. Чаще всего в качестве абразива применяют химически осажденный карбонат кальция CaCO_3 , а также фосфаты кальция CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и полимерный метафосфат натрия $(\text{NaPO}_3)_n$. Для превращения смеси абразивных порошков в стойкую пасту применяют связующие компоненты. Их часто выделяют из морских водорослей. Из искусственных веществ применяют производные целлюлозы.

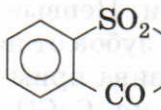
Для получения пластичной, выдавливающейся из тюбика массы в пасту добавляют загустители: глицерин, сорбит, полиэтиленгликоль. Они способствуют сохранению в пасте влаги при хранении, повышают температуру замерзания и улучшают вкусовые качества пасты. В состав паст вводят также антисептики: формальдегид, хлорированные фенолы.

В качестве пенообразователей используют уже знакомые вам поверхностно-активные вещества.

Борьба с кариесом осуществляется не только предупреждением образования зубного налета. Второе направление — это укрепление минеральной ткани зуба, что достигается введением в пасты соединений фтора: фторида натрия NaF , смешанной соли $\text{NaF} \cdot \text{NaPO}_3$, фторида олова (II) SnF_2 . Существует несколько точек зрения на роль фторид-ионов на укрепление эмали зуба. Ионы F^- переводят гидроксиапатит $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ в менее растворимый в кислотах фторапатит $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Возможно также образование в результате обменной реакции в пасте фторида кальция CaF_2 , который адсорбируется на эмали и предохраняет ее от воздействия кислот. Известно также, что фторидные соединения способствуют подавлению жизнедеятельности бактерий, вызывающих образование органических кислот в полости рта. В настоящее время

в антикариесных пастах используют добавки ферментов, а иногда вводят антибиотики.

Приятный вкус и запах пасты создают различные вкусовые компоненты и отдушки. В качестве последних часто используют ментол, мятные масла, гвоздичное масло, эвкалиптол и др. Сладкий вкус создает сахарин (имид

о-сульфобензойной кислоты)  NH и его производные.

В настоящее время в продаже появились безабразивные гелеобразные прозрачные чистящие средства для зубов. В них используют гели оксида кремния (IV) SiO_2 , а также полимерные материалы, которые легко окрашиваются в разные цвета, имеют красивый внешний вид, однако очищающая способность у них ниже, чем у абразивных паст.

Дезодоранты

Конечно, вы знаете, что дезодоранты — это средства, устраняющие неприятный запах пота, который выделяется потовыми железами и на 98—99% состоит из воды. С потом из организма выводятся продукты метаболизма: мочевины, мочевая кислота, аммиак, некоторые аминокислоты, жирные кислоты, холестерин, следы белка, некоторые гормоны и др. Из минеральных компонентов — катионы натрия, кальция, магния, меди, марганца, железа, анионы хлора и иода. Неприятный запах связан с бактериальным расщеплением составляющих пота или с их окислением кислородом воздуха.

Дезодоранты бывают двух видов. Одни тормозят разложение выводимых с потом продуктов метаболизма (делая неактивными микроорганизмы) или предотвращают их окисление. Другие частично подавляют выделение пота. Этими свойствами обладают соли алюминия, цинка, циркония, хрома, железа, а также формальдегид и этиловый спирт.

Эти вещества взаимодействуют с компонентами пота, образуя нерастворимые соединения, которые закупоривают каналы потовых желез и тем самым уменьшают потовыделение. В оба типа дезодорантов входят отдушки.

Дезодоранты выпускают в твердом виде, шариковые и в аэрозольной упаковке. В аэрозольных баллонах используют сжиженные газы (пропелленты), температура кипения которых очень низка. Они легко переходят в газовую фазу и не только выталкивают основу (дезодорант) из баллона, но, расширяясь, распыляют ее на мелкие капельки. Долгое время эту роль выполняли только фторхлоруглероды (фреоны) — CF_2Cl_2 , CFCl_3 , $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$. Все они кипят уже при -30°C . При распылении надо держать баллон подальше от глаз: при интенсивном испарении температура жидкости резко падает и можно получить ожог. В настоящее время принято международное соглашение о сокращении производства аэрозольных баллонов, содержащих фреоны, поскольку установлено, что они разрушают озоновый слой Земли.

Косметические средства

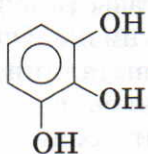
Письменные источники, раскопки древних поселений свидетельствуют о том, что на ранней стадии развития общества к раскрашиванию тела были равнодушны и женщины, и мужчины. Например, веки подкрашивали в голубой цвет тончайшей пылью из толченой бирюзы — минерала, имеющего состав $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, а брови красили мягкими природными минералами — сурьмяным блеском Sb_2S_3 .

С развитием химии, помимо природных веществ, стали использовать и синтетические. Например, в качестве пигмента для губных помад применяют органическое синтетическое соединение никеля.

Перламутровый эффект создают соли висмута BiOCl , BiONO_3 или слюда, содержащая около 40% оксида титана (IV) TiO_2 . Давно известны жемчужные, или испанские, белила, их основным компонентом является BiONO_3 , которые необходимы для приготовления белого грима. В создании гримов применяют также оксид цинка ZnO . А в медицине его используют в присыпках и мазях.

В качестве красителя для волос используют разбавленные водные растворы хорошо растворимых солей свинца, серебра, меди, висмута. Ими предварительно

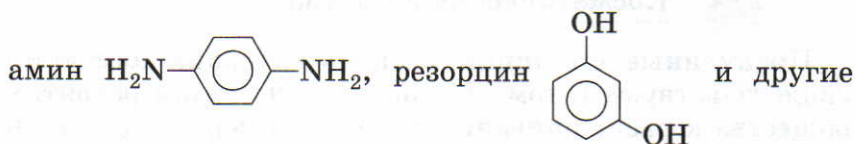
пропитывают волосы. Проявителем для впитавшихся в волосы солей служит пирогаллол



1, 2, 3-триоксибензол

Ионы металлов восстанавливаются до простых веществ. Нашатырный спирт, входящий в состав красителя, нейтрализует образующуюся при этом кислоту. Под действием восстановленной меди волосы приобретают красноватый отлив. Если были взяты соли серебра — серый оттенок, соли железа — синевато-лиловый цвет.

В состав красящих шампуней входят *p*-фениленди-



аналогичные соединения.

Осветление волос производят с помощью 3%-го раствора пероксида водорода, который разлагается с образованием атомарного кислорода (в первый момент). Окислительное действие последнего так велико, что он разрушает пигменты волос. Но при большой концентрации и длительном воздействии могут начать разрушаться и сами волосы. Надо проявлять большую осторожность. На практике применяют пероксид водорода в виде комплекса с карбамидом $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, его называют гидроперитом.

С помощью «химии» можно не только изменить цвет волос, но и придать им определенную форму. Известно, что волосы сохраняют свои упругие свойства из-за наличия в их структуре многочисленных дисульфидных «мостиков» (как в вулканизированном каучуке). Если их временно ослабить, а затем придать волосам необходимую форму и закрепить ее, получим новую прическу. При химической завивке роль разрушителя «мостиков» отводится тиогликолевой кислоте HSCH_2COOH или ее более устойчивым солям. Последующая обработка уложенных волос

соединениями типа $\text{Cl}-\text{R}-\text{Cl}$ (например, дихлорбутана) восстанавливает «мостики», закрепляя новую форму волос.

Косметическим средством для ногтей являются лаки. Основа лаков для ногтей представляет собой раствор нитроцеллюлозы в органических растворителях. Нитроцеллюлозу получают нитрованием целлюлозы (хлопковой или древесной) смесью азотной и серной кислот. В качестве растворителей используют амиловый эфир уксусной кислоты, ацетон, различные спирты, а также их смеси. В лак, кроме красителя, добавляют пластификаторы (например, касторовое масло), которые препятствуют обезжириванию ногтей и предотвращают их ломкость.

Одним из важнейших косметических средств для лица являются пудры. Косметические пудры — многокомпонентные смеси. В них входят тальк $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, или $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, каолин $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, или $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, стеараты цинка $\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$ и магния $\text{Mg}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$, высшего сорта рисовый крахмал, оксиды цинка и титана (ZnO и TiO_2), а также органические и неорганические пигменты, в частности Fe_2O_3 .

Тальк придает пудре сыпучесть и скользящий эффект. Каолин и оксиды маскируют дефекты кожи. Кроме того, оксид цинка обладает антисептическими свойствами. Крахмал придает коже бархатистость, а благодаря стеаратам цинка и магния пудра хорошо удерживается на коже и делает ее гладкой.

Компактная пудра в отличие от рассыпной содержит связующие добавки: производные целлюлозы, высшие жирные кислоты, воски, многоатомные спирты и их эфиры, минеральные и растительные масла. Они позволяют получить при прессовании брикеты определенной формы, которые сохраняют прочность на длительное время.

Химия и пища

Вам известно, очевидно, выражение «хлеб наш насущный». Испокон веков понятие «хлеб» олицетворяло понятие «пища», и, наоборот, «пища» — это хлеб.

Теперь, конечно, под словом «пища» мы понимаем большое разнообразие продуктов питания, отличающихся по своему химическому составу и способам пригото-

ния. С пищей в организм человека поступают белки, жиры, углеводы, витамины, минеральные соли, вода. Все эти вещества в организме, как в химическом реакторе, претерпевают изменения, в результате которых он получает энергию, строит новые ткани, в общем, живет.

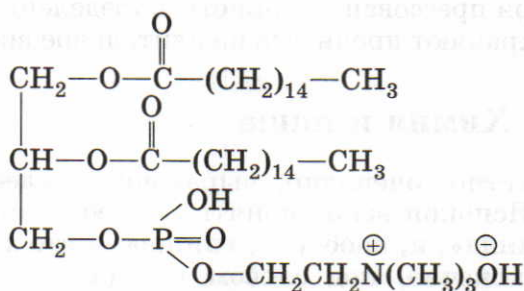
Человек — единственное существо на Земле, которое практически всю свою пищу подвергает химической или термической обработке. Попробуем разобраться, что происходит с основными компонентами нашей пищи в процессе кулинарной обработки.

Жиры

Жиры составляют существенную часть нашей пищи. Они содержатся в мясе, рыбе, молочных продуктах, зерне.

Вы уже знаете, что главной составной частью всех жиров являются триглицериды — сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и карбоновых кислот, имеющих в углеводородном радикале до 24 атомов углерода. Однако в любом природном жире есть и другие компоненты. Важнейшими из них являются фосфатиды, стерины, витамины, пигменты и носители запаха.

Фосфатиды — это фактически тоже сложные эфиры, но в их состав, в отличие от жиров, входят остатки фосфорной кислоты и аминок спирта. Вы наблюдали выпадение осадка в бутылках неочищенного растительного масла? Это и есть фосфатиды, примером которых служит лецитин. Он играет важную физиологическую роль, являясь структурным компонентом клеточных мембран высших организмов.



лецитин

Лецитин служит прекрасным эмульгатором, поэтому его используют в производстве шампуней.

Стерины — природные полициклические соединения очень сложной конфигурации. Важнейшим представителем этого класса соединений является холестерин (провитамин D), который встречается только в жирах. Его состав выражается формулой $C_{27}H_{46}O$.

Витамины. Ими богата печень рыбы и морского зверя, растительные жиры (Е, К), а также сливочное масло (А, D).

Пигменты — вещества, придающие окраску жирам. Хлорофилл придает бледно-зеленый оттенок конопляному маслу, каротиноиды окрашивают сливочное масло в желтый цвет.

Носители запаха очень разнообразны и сложны по строению, их более 20 в составе сливочного масла.

С химической точки зрения из всех компонентов пищевого рациона жиры наименее окислены (содержат меньшее число атомов кислорода). Поэтому процессы превращения жиров (гидролиз и самое главное — окисление) растянуты во времени и сопровождаются выделением большого количества энергии. Если неосторожно поджаривать пищу на сковороде, то пары жира могут легко загореться.

Обычно лишь небольшая часть жира в организме откладывается в запас. Но малоподвижный образ жизни некоторых людей не требует большого количества энергии. Нарушается баланс между поступлением в организм и расходом энергоемких веществ, а это приводит к ожирению. Поэтому питание должно быть рациональным. Но жиры должны присутствовать в рационе, так как они служат не только источником энергии, но и поставщиком необходимых нашему организму соединений. С ними мы получаем незаменимые жирные кислоты, без которых нарушается обмен веществ, витамины, холестерин.

Организм сам может создавать холестерин, он образуется в печени. Холестерин — предшественник различных гормонов, используется при построении клеточных мембран, является исходным веществом для синтеза соединений, входящих в состав желчи.

В настоящее время чаще говорят не о ценности холестерина, а о вреде, связанном с его ролью в развитии атеросклероза. При избытке в крови холестерин и некото-

рые сложные углеводы оседают на стенках кровеносных сосудов, образуя бляшки, которые частично закупоривают сосуды. При этом ограничивается доступ кислорода с кровью к миокарду, развивается ишемическая болезнь сердца (кислородная недостаточность).

Непредельные жирные кислоты, содержащиеся в растительных маслах, ускоряют обмен холестерина в организме, уменьшают его содержание в крови и, следовательно, опасность его отложения на стенках кровеносных сосудов. Поэтому желательно в свое меню вводить растительное масло. Для выпускника средней школы такая норма составляет 2—3 столовые ложки в день.

Как вам известно, сливочное масло получают из молока. Молоко — это эмульсия жира в водном растворе. Если молоко постоит, то из-за неодинаковой плотности его компонентов происходит разделение: капельки жира собираются сверху, образуется слой сливок. Сливки сбивают, при этом капельки молочного жира слипаются в сплошную массу (масло), оставшуюся жидкость называют пахтой. Существуют разные сорта сливочных масел. «Крестьянское» масло по сравнению с «Вологодским» более богато белками и витаминами группы В. Но за счет добавления пахты в нем содержится до 25% воды (вместо 15% в «Вологодском»), поэтому на «Крестьянском» масле жарить трудно, вода закипает быстро, масло «трещит» и пенится.

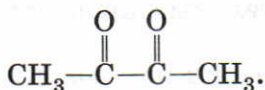
Топленое масло самое богатое жиром (до 98%). Зато в нем практически нет белков и витаминов: они разлагаются при термической обработке обычного масла. Топленое масло хорошо хранится, так как микроорганизмы в безводной среде (а воды в этом масле почти нет) размножаются очень медленно.

Растительные масла извлекают из семян масличных культур прессованием с последующим извлечением остатков масла из жмыха с помощью растворителей (бензина и четыреххлористого углерода CCl_4). Так как температура кипения их намного ниже, чем у масла, разделить их не представляет труда.

На основе растительных масел готовят пищевой продукт — маргарин, а также полуфабрикат для производства мыла и стеарина. Для этого жидкие растительные жиры, отличающиеся от твердых непредельностью свое-

го состава, гидрируют. Процесс гидрирования не доводят до конца, если предполагается далее получить маргарин.

При создании рецептуры маргаринов учитывают традиционные вкусы потребителей. К гидрожиру (или саломасу) добавляют каротин, чтобы по цвету продукт был похож на сливочное масло. Запах масла имитируют, добавляя бутандион



Бутандион имеет запах сыра, точнее, сыр пахнет бутандионом. Для придания продукту вкуса добавляют сквашенное молоко, которое содержит молочную кислоту, повышающую и антибактериальные свойства маргарина. Питательную ценность повышают добавки витаминов А и D. И наконец, для того чтобы вся эта сложная смесь не разделялась на компоненты, вводят природные поверхностно-активные вещества (например, лецитин).

Жиры — скоропортящиеся продукты, прежде всего из-за их взаимодействия с кислородом воздуха.

При старении масла может появиться неприятный запах. Это результат не только гидролиза жиров, но и появления альдегидов и кетонов в различных каталитических процессах. Это так называемое прогоркание жиров.

Последний этап порчи жира связан с появлением оксикислот типа молочной $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH}$.



При этом изменяется цвет, ухудшается запах и вкус. Жир перестает быстро реагировать на ферменты слюны, а на языке появляется ощущение налета (кулинары называют его «салистый привкус»).

А теперь познакомимся с тем, что происходит с жирами при кулинарной обработке.

При температуре 100 °С, когда варящийся продукт практически не контактирует с кислородом воздуха, состав жира меняется незначительно, только за счет гидролиза. А вот витамины при этой температуре трансформируются. Как сохранить жиры и витамины? Подкислить! И равновесие гидролиза смещается в сторону исходных веществ, а разрушение витаминов замедляет-

ся. Учитывая важность сохранения жиров и витаминов, полезно варить щи из кислой капусты и щавеля.

При жарении во фритюре продукты погружают в сильно разогретый жир и выдерживают в нем до готовности. Так готовят картофель фри, пирожки, «хворост», чебуреки и др.

Расплавленный жир накапливает в себе вещества из обжариваемых продуктов и соединения, которые образовались при окислительных процессах и высокой температуре.

В частности, глицерин из продуктов гидролиза жиров может в этих условиях превратиться в акролеин:



Акролеин вызывает удушье, слезотечение, портит вкус жира. А некоторые люди находят приятным аромат жаркого, который в большой степени обусловлен акролеином.

При жарении во фритюре будьте внимательны: при температуре выше 200 °С фосфатиды (компоненты жира) темнеют, соответственно окрашивают продукт, надо прекращать нагревание, иначе вы испортите пищу.

Углеводы

Углеводы — главные поставщики энергии организму человека. Эта энергия накопилась в процессе их фотосинтеза из углекислого газа и воды на свету в зеленых клетках растений. Мы получаем углеводы из зерновых, бобовых культур, картофеля, фруктов и овощей. В мясе их мало.

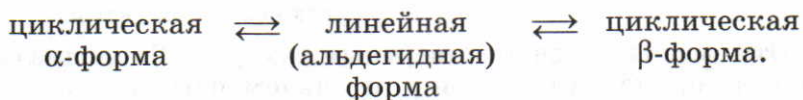
Специалисты в области питания считают, что 60% потребности человека в энергии должны обеспечиваться углеводами. Ведь при их недостатке начинают «сгорать» жиры, а затем белки.

Человек в день должен получать не менее 500 г углеводов.

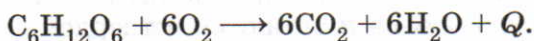
Остановим внимание на самых важных углеводах. Рассмотрим, как они попадают в наш организм и что с ними там происходит.

Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ — моносахарид.

В водном растворе в равновесии находятся три формы молекул глюкозы (см. также § 9):



Глюкоза легко проникает в кровь и транспортируется внутри организма. В клетках происходит окисление глюкозы, этот процесс сопровождается выделением энергии:



По отношению к фотосинтезу окисление глюкозы — обратный процесс.

Глюкоза легко усваивается организмом, ведь в ее молекуле атомы углерода и водорода частично окислены — соединены с кислородом.

Глюкоза поддерживает ослабленный организм, нормализует пищеварение. Большие таблетки глюкозы с витамином С вам должны быть знакомы с детства. Это медицинский препарат. В природе глюкоза встречается в спелых фруктах, ягодах. Особенно много ее в винограде, поэтому ее называют также виноградным сахаром. В крови человека содержится примерно 0,1% глюкозы. Анализ крови на сахар связан с определением ее содержания. Как избыток, так и недостаток глюкозы вредны для организма.

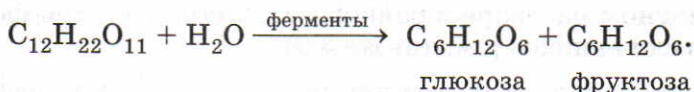
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$ — это тоже моносахарид, изомер глюкозы.

У фруктозы есть иное название — плодовой, или фруктовый, сахар. Ее можно назвать и цветочным сахаром: из нектара пчелы переносят углевод в мед. Фруктоза удерживает воду лучше, чем обычный сахар, поэтому ее добавляют в джемы и конфеты, чтобы предотвратить кристаллизацию (засахаривание).

Фруктоза определяет и лекарственные свойства меда.

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ — дисахарид. В обычной жизни просто сахар.

Сахароза содержится в большинстве растений, но особенно ее много в сахарном тростнике и сахарной свекле. В нашем организме в результате гидролиза из сахарозы образуются два моносахарида в равных количествах:



Эту смесь называют инвертным сахаром. Гидролиз сахарозы происходит и при длительном нагревании. Поэтому, когда сиропы кипятят, они становятся слаще — образуется фруктоза.

При нагревании сахара происходит ряд сложных реакций разложения, при этом самые легкие из продуктов расщепления (в том числе акролеин) или улетучиваются, или растворяются и остаются в твердой смеси сложного состава, называемой карамелью, придавая ей особые вкусовые качества.

Лактоза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ — *дисахарид*. Этот углевод еще называют молочным сахаром, так как он преимущественно содержится в молоке животных. Человек знакомится с лактозой с первых дней жизни, ведь в материнском молоке нет других углеводов, кроме лактозы.

Лактоза, как и глюкоза, подвергается брожению под действием особых ферментов. В результате этих процессов образуются вещества, которые придают молочным продуктам своеобразный вкус.

Крахмал $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ — *полисахарид*, состоящий из множества звеньев, которые представляют собой остатки молекул α -глюкозы (см. также § 9). В наш организм он поступает с картофелем (массовая доля крахмала до 20%), зерновыми (пшеница и кукуруза содержат до 70%, а рис — до 80% крахмала).

Крахмал — основной углевод пищи.

Одной из причин применения крахмала в кулинарии является способность его молекул образовывать водородные связи с молекулами воды. Когда суспензию крахмала в воде нагревают, молекулы воды проникают между молекулами крахмала, при этом разрушаются водородные связи между молекулами крахмала и образуются новые водородные связи молекул воды с огромным количеством гидроксогрупп —ОН молекул крахмала. В результате крахмал сильно набухает, резко повышается

его вязкость. На этом свойстве основано приготовление различных подливок и соусов.

Подобно жирам, крахмал в организме подвергается гидролизу. Этот процесс начинается уже при пережевывании пищи во рту под действием фермента, содержащегося в слюне. Если подольше пожевать хлеб (продукт, содержащий крахмал), то можно ощутить сладкий вкус. Гидролиз крахмала продолжается в желудке и кишечнике. Конечный продукт этого процесса — глюкоза. Избыток ее откладывается в печени в виде высокомолекулярного углевода — гликогена.

Гликоген («животный крахмал») по строению похож на крахмал, но отличается от него большей разветвленностью молекул. Запасенный организмом, он используется между приемами пищи, особенно при больших физических нагрузках (в частности, у спортсменов). Гликоген гидролизруется до глюкозы по мере расходования ее в клетках организма. При этом у человека часто появляется жажда, так как вода теряется не только в виде пота, но и из-за ее расходования на гидролиз гликогена. В такой ситуации предпочтительнее всех напитков будет виноградный сок, который и жажду утолит, и восполнит расход глюкозы.

Целлюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$ — растительный полисахарид, состоящий из множества звеньев, которые представляют собой остатки молекул β -глюкозы (см. также § 9).

Гигантские молекулы целлюлозы линейны, в отличие от крахмала, имеющего в основном молекулы разветвленного строения.

Целлюлозу еще называют клетчаткой, так как это основной строительный материал для оболочек клеток (от лат. *cellula* — клетка). Примером чистой целлюлозы может служить промокательная бумага и вата, полученная из хлопка.

Клетчатка поступает к нам в организм с растительной пищей. Она проходит желудок, практически не изменяясь. Только травоядные животные и такие насекомые, как термиты, способны активно усваивать этот полимер, потому что в их желудках обитают бактерии-симбионты, вырабатывающие особый фермент, который расщепляет целлюлозу до глюкозы. Из организма человека клетчатка практически полностью выводится неперева-

ной, но при этом она способствует повышению выделения пищеварительных соков на всем своем пути, нормализуя работу кишечника.

Белки

Белки — природные высокомолекулярные соединения (биополимеры), структурную основу которых составляют полипептидные цепи, построенные из остатков α -аминокислот.

Вам известно, что жиры и углеводы состоят из углерода, водорода и кислорода, а в состав белков, кроме этих трех элементов, обязательно входит азот. Некоторые белки содержат серу, фосфор и в микродозах — железо, иод, марганец, цинк, медь, магний.

Белки являются основой всего живого на Земле и выполняют в организмах многообразные функции.

Белки, поступающие в организм с животной (молоко, яйца, мясо и др.) и растительной пищей, гидролизуются в конечном счете до α -аминокислот. Наш организм устроен так, что часть α -аминокислот — незаменимые аминокислоты — должна обязательно содержаться в пище. Для взрослого человека их всего 8, а для детей — 10. А вот остальные — заменимые аминокислоты организм синтезирует сам, был бы в достатке азот, без которого ни один белок не может существовать. Этот процесс осуществляется в печени.

В отличие от углеводов и жиров, аминокислоты в запас не откладываются.

Их избыток организм «сжигает». При этом выделяется энергия, образуются мочевины, аммиак, углекислый газ, вода.

Гидролиз белков и синтез новых из продуктов гидролиза позволяют уменьшить опасность белкового дефицита; организм создает то, что ему необходимо.

Животные белки содержат все необходимые аминокислоты в достаточном количестве, а в растительных белках — некоторых аминокислот мало или совсем нет. Поэтому приверженцам вегетарианства — любителям растительной пищи — нужно немало потрудиться: надо составить меню так, чтобы обеспечить нужный для полноценного питания минимум аминокислот.

Молекулы белка, имея активные функциональные группы, способны удерживать полярные молекулы воды. А водные системы — это благоприятные условия для микроорганизмов. В продуктах разложения белка встречаются соединения с неприятным запахом, появление которых является признаком процесса гниения белка.

Консерванты

В завершение обзора процессов, происходящих в пищевых продуктах, немного остановимся на консервировании.

Нагревание продуктов при температуре выше 100°C приводит практически к полной гибели всей микрофлоры. Если после такой обработки немедленно герметизировать продукты, то их можно хранить очень долго.

Замедлить и прекратить деятельность микроорганизмов можно с помощью различных консервантов.

Прекрасным консервантом является *сахар*, используемый для приготовления варенья, компотов, джемов. Его важнейшее достоинство — сохранение витаминов в продуктах.

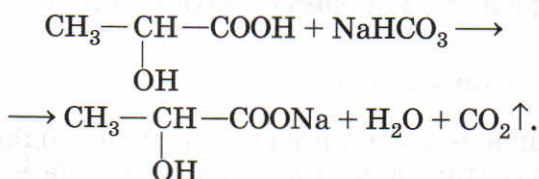
Широко используют в качестве консервантов уксусную CH_3COOH , бензойную $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и сорбиновую (2,4-гександиеновую) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ кислоты. Правда, последняя слабее, чем другие, действует на бактерии, поэтому чаще всего применяется как вспомогательный консервант.

Известно, что брусника и клюква долго могут храниться даже без сахара, так как в этих ягодах содержится бензойная кислота. В настоящее время ее используют для консервирования сельди в банках.

Соли

Кроме поваренной соли, в кулинарии и пищевой промышленности находят применение гидрокарбонат натрия, нитрит и нитрат натрия. Нитрат натрия в определенной дозе восстанавливается некоторыми организмами до нитрита, который препятствует окислению и сохраняет розовый цвет колбас и других мясных изделий.

Гидрокарбонат натрия (питьевая сода) издавна используют в рецептуре мучных изделий. Дома готовят печенье, оладьи, замешанные на соде. При этом добавляют какой-либо кисломолочный продукт, например кефир. При замешивании теста начинается реакция:



При повышении температуры начинает разлагаться питьевая сода:



За счет выделяющегося газа тесто разрыхляется. При выпечке хлеба в качестве разрыхлителя используют карбонат аммония, который при нагревании полностью разлагается на летучие вещества:



Развитие пищевой промышленности

В настоящее время продовольственные проблемы химия решает вместе с биотехнологией. Это отнюдь не новая отрасль знаний. Люди использовали микробиологические процессы для приготовления сыра, вин, хлеба и пива задолго до того, как была создана химическая промышленность, и даже раньше, чем появились алхимики. Однако в настоящее время она переживает возрождение. Многие отходы сельского хозяйства, а также целлюлоза древесины включаются в рацион питания человека либо непосредственно, либо в качестве кормов для домашних животных. Уже получены такие дрожжи, плесневые грибы, бактерии, которые, поедая малополезные для животных отходы производств (солому, древесину), быстро размножаются и набирают вес. Полученная биомасса содержит белки, липиды, углеводы, витамины, необходимые для питания. Остается только придать им вид и вкус, что сегодня не составляет особого труда.

Медики рекомендуют для рационального и диетического питания включать в меню хлеб из муки, содержащей тонкоизмельченные отруби. Ведь отруби содержат алейроновый слой (протеиновые зерна, белковые образования в семенах растений), оболочки, зародыш. Они богаты белками, витаминами и минеральными веществами.

Сейчас часто говорят об «искусственной пище». Хотя этот термин не означает получение продуктов питания путем химических реакций. Речь идет о том, чтобы природным белковым продуктам (таким, как белки масличных, бобовых и зерновых культур) придать вкус и вид традиционных продуктов, включая и деликатесы.

Например, во Франции уже давно из растительного сырья производят искусственное мясо. Технология его получения заключается в том, чтобы выделить белки из соевых бобов и сформировать из них волокна, из которых затем можно изготавливать слои, схожие по структуре с мясом. После добавления жиров и компонентов, придающих мясной вкус, эти продукты можно использовать как заменители мяса животных в рационе человека.

В нашей стране в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова давно занимаются проблемами вкуса и запаха пищи. В настоящее время здесь могут синтезировать любой запах: лука, чеснока, банана, ананаса, ветчины, мясного бульона и т. д. В этом институте созданы искусственные продукты, которые могут составить меню хорошего обеда: черная икра, лососина, различные заливные блюда, суп куриный, бульон мясной и рыбный, мармелад различных сортов, соки.

В США, например, очень популярны аналоги молочных паст, десертов, сыров, творога, кисломолочных продуктов. Для забеливания кофе широко используют аналоги сливок, а также заменитель мороженого — меллорин, получаемый на основе растительных масел. Примерный состав сливок для забеливания выглядит так: 0,8—1% белка бобов сои, 10% гидрогенизированного растительного масла, 15% сахарного сиропа, около 1% пищевых поверхностно-активных веществ, некоторые соли и около 75% воды.

«Искусственная пища» дешевле, она подготовлена или уже готова к употреблению. Ее производство позволяет решать проблемы некоторых дефицитных продуктов. Постарайтесь разобраться в сущности химических и

биохимических процессов, протекающих в организме с теми веществами, которые попадают в него с пищей; изучайте информацию о составе каждого продукта, о соотношении основных компонентов. Осознанно подбирайте оптимальный рацион питания.

И наконец, обратите внимание на этикетки упаковок с пищевыми продуктами. Там указано, какие пищевые добавки содержат купленные вами продукты питания.

Пищевые добавки способствуют сохранности продукта (консерванты), придают ему аромат (ароматизаторы), нужную окраску (например, аппетитный красный цвет ветчине и вареным колбасам придает столь злополучный нитрит натрия) и т. д. Некоторые из них вырабатывают из природных продуктов — овощей и фруктов, сахара, уксуса, спирта. Но многие пищевые добавки являются результатом работы химиков и вырабатываются из синтетических веществ.

На упаковках пищевых продуктов такие добавки маркируются буквой Е и обозначаются трехзначной цифрой. Нужно знать, какую конкретную информацию несет в себе маркировка-индекс:

- Е100 — Е182 — красители.

- Е200 — Е299 — консерванты. Такие вещества, как соль, сахар, уксус, в эту группу маркировок-индексов не входят. Информацию об этих консервантах записывают на этикетках без буквенно-цифровой индексации, отдельно.

- Е300 — Е399 — вещества, которые замедляют процессы брожения и окисления в продуктах питания (например, прогоркание сливочного масла).

- Е400 — Е499 — стабилизаторы. Эти добавки обеспечивают продуктам питания длительное сохранение консистенции, присущей каждому из них: известную нам консистенцию знаменитого торта «Птичье молоко», мармеладов, желе, пастилы, йогуртов и т. д.

- Е500 — Е599 — эмульгаторы. Эти вещества позволяют сохранить равномерность распределения дисперсной фазы в среде, поддерживать, например, такие эмульсии, как нектары, растительные масла, пиво и другие в однородной системе, препятствовать образованию осадков в них.

- Е600 — Е699 — ароматизаторы, т. е. соединения, усиливающие или придающие вкус пищевым продуктам (напиткам, кремам, конфетам, сухим сокам и др.).

• E900 — E999 — антифламинги, которые не позволяют слеживаться муке, сахарному песку, соли, соде, лимонной кислоте, разрыхлителям теста, а также такие вещества, которые препятствуют образованию пены в напитках.

Каждая страна мира имеет свои стандарты по содержанию пищевых добавок в продуктах питания, особенно таких, которые могут нанести вред здоровью человека. Многие нормы применения пищевых добавок в России ниже их аналогов в зарубежных странах. Поэтому школьники должны обладать информацией о том, что отдельные пищевые добавки в импортных продуктах питания могут вызвать желудочно-кишечные расстройства, аллергию, некоторые являются канцерогенами, т. е. далеко не безопасны для здоровья.

Такие авторитетные органы, как Госсанэпиднадзор и Общество защиты прав потребителей, не рекомендуют употреблять продукты питания, содержащие добавки с маркировками:

• E131, E141, E215 — E218, E230 — E232, E239 являются аллергенами;

• E121, E123 способны вызвать желудочно-кишечные расстройства, а в больших дозах — и пищевые отравления;

• E211, E240, E330, E442 содержат канцерогены, т. е. могут провоцировать образование опухолей.

Итак, человек встречается с химией на каждом шагу. Наша жизнь, здоровье, настроение тесно связаны с бесчисленными химическими веществами и процессами вокруг нас и в нас самих.

Развитие человеческого общества сопровождается применением новых материалов и новых химических процессов во всех сферах деятельности человека. Химия дает в руки человеку огромные возможности и силы, но при этом требует грамотного, ответственного их использования, понимания сущности химических явлений.

Химические знания помогут вам сделать правильный выбор различных материалов, продуктов питания, образа жизни. Надеемся, что сведения, приведенные в этой главе, окажутся вам полезными и пробудят интерес к более широкому и глубокому изучению замечательного школьного предмета — химии.



- 1 Докажите, что без химии немислим современный быт человека.
- 2 Покажите, что достижения химии могут не только служить во благо, но и причинять вред. От чего зависит последний?
- 3 Приготовьте сообщения о содержании вашей домашней аптечки, аптечки химкабинета. Что общего в них обеих? Какие лекарства, по вашему мнению, обязательно должны входить в ассортиментный минимум любой бытовой аптечки?
- 4 Как нужно относиться к многочисленным рекламным роликам о лекарствах, которые бесконечно передают по телевидению?
- 5 Какую роль играют витамины? Как их применять? Как сохранять витамины в пище?
- 6 Что такое СМС? Какие преимущества и недостатки имеют они по сравнению с мылами?
- 7 Какие чистящие и моющие средства вы используете в быту? Каковы основы их наиболее безопасного применения?
- 8 Что означают символы этикеток на одежде? Какое значение имеет учет информации символов на метках для ухода за одеждой?
- 9 Расскажите о бытовых пестицидах, которые вы применяете дома, на даче или на приусадебном участке. Каковы правила их безопасного применения?
- 10 Приготовьте сообщение на тему «Химия и красота» (роль химии в косметике).
- 11 Приготовьте сообщение на тему «Химия и гигиена».
- 12 Приготовьте групповое сообщение на тему «Химия и пища», поделив между собой части, посвященные белкам, жирам, углеводам, консервированию пищи.
- 13 Принесите на урок различные упаковки от пищевых продуктов и укажите, какие пищевые добавки в них использованы.
- 14 Напишите сочинение на тему «Химия глазами выпускника школы».

Глава шестая

Химический практикум

Практическая работа №1

Получение газов и изучение их свойств

Для выполнения этой работы используйте инструкции, данные учителем, и повторите технику проведения этих опытов по учебникам неорганической и органической химии.

Вариант 1

1. Получите, соберите, распознайте водород и проделайте опыты, характеризующие его свойства. Составьте уравнения соответствующих реакций.
2. Аналогичное задание выполните для ацетилена.

Вариант 2

1. Получите, соберите, распознайте кислород и проделайте опыты, подтверждающие его химические свойства. Запишите уравнения соответствующих реакций.
2. Выполните аналогичное задание для этилена.

Вариант 3

1. Получите, соберите, распознайте углекислый газ и проделайте опыты, подтверждающие его химические свойства. Запишите уравнения соответствующих реакций.
2. Выполните аналогичное задание для метана.

Скорость химических реакций. Химическое равновесие

Опыт 1

Влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и катализатора на скорость взаимодействия иодида калия с пероксидом водорода:



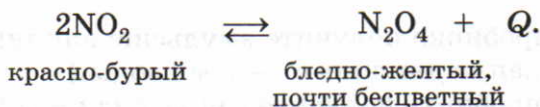
В четыре пронумерованные пробирки налейте по 3 мл раствора иодида калия разной концентрации и температуры согласно приведенной ниже таблице. Добавьте во все пробирки несколько капель крахмального клейстера для обнаружения иода. Затем прилейте, по возможности одновременно, во все пробирки по 2 мл пероксида водорода одинаковой концентрации. Наблюдения запишите в таблицу.

№ пробирки	Содержание пробирки	Последовательность посинения растворов	Влияние какого фактора сказалось на v_p
1	0,4% -й раствор иодида калия при комнатной температуре		
2	0,4% -й раствор иодида калия горячий		

№ пробирки	Содержание пробирки	Последовательность посинения растворов	Влияние какого фактора сказалось на v_p
3	0,4% -й раствор иодида калия с сульфатом меди (II)		
4	0,8% -й раствор иодида калия		

Опыт 2

Влияние температуры, давления и концентрации веществ на равновесие в системе:



а) Даны три пробирки, наполненные бурым NO_2 . Две из них закрыты пробками, а одна — поршнем. Оставив пробирку с поршнем как контрольную, погрузите одну пробирку с NO_2 в горячую воду, а другую — в холодную. Через 2—3 мин сравните окраску газов в этих пробирках с контрольной и запишите наблюдения в таблицу.

Наименование условий		Изменение окраски	Смещение равновесия
t	Нагревание		
	Охлаждение		
p	Сжатие		
	Расширение		

б) Быстро сожмите газ в пробирке поршнем на $\frac{2}{3}$ ее объема. Как изменилась окраска газа при сжатии? Какой становится окраска газа через 2—3 с после сжатия? Быстро отпустите поршень в обратном направлении, уменьшая давление. Какой станет окраска газа через 5—6 с после расширения газов? Наблюдения отразите в таблице и сделайте выводы.

Практическая работа №3

Сравнение свойств неорганических и органических соединений

Опыт 1

Образование солей взаимодействием органических и неорганических оснований с кислотами и опыты с ними

В одной пробирке получите эмульсию анилина. (Смешайте 1—2 капли анилина с 1—2 мл воды.)

В другой пробирке получите гидроксид меди (II).

В обе пробирки добавляйте по каплям концентрированную соляную кислоту. Что наблюдаете?

К образовавшимся растворам солей добавляйте по каплям концентрированный раствор щелочи. Что наблюдаете?

Запишите уравнения проделанных реакций и сделайте выводы.

Опыт 2

Получение сложных эфиров взаимодействием органических и неорганических кислот со спиртами

а) В пробирку налейте 2 мл изоамилового спирта, 2 мл концентрированной уксусной кислоты и 0,5—1 мл концентрированной серной кислоты (выдает учитель).

Смесь хорошо перемешайте и нагревайте (осторожно!) несколько минут на водяной бане (в стакане с горячей водой) до пожелтения жидкости (но не до кипения!).

Дайте смеси остыть, затем вылейте в пробирку с холодной водой или с насыщенным раствором поваренной соли: эфир соберется на поверхности. Отделите эфир с помощью делительной воронки. Какой ощущается запах?

Примечание. Оставьте полученный эфир для решения задачи IV в практической работе № 4.

б) В фарфоровую чашечку поместите несколько кристалликов борной кислоты, добавьте 1 мл этилового спирта. Хорошо перемешайте смесь стеклянной палочкой. Поднесите к ней зажженную лучинку. Образовавшийся сложный эфир — триэтилборат сгорает красивым зеленым пламенем.

Запишите уравнения реакций, проделанных в опытах 2а и 2б, сделайте выводы.

Опыт 3

Амфотерность гидроксида цинка и аминокислоты

а) В две пробирки налейте по 1—2 мл раствора нитрата цинка и добавьте к нему 2—3 капли щелочи до образования осадка. В одну из пробирок прилейте соляной кислоты до растворения осадка, в другую — избыток раствора щелочи и наблюдайте растворение осадка.

б) Налейте в пробирку 2—3 мл раствора карбоната натрия и всыпьте в него щепотку глицина. Что наблюдаете? Какие свойства глицина проявляются в этой реакции? Поместите в пробирку немного кристалликов глицина, смочите их несколькими каплями концентрированной соляной кислоты, нагрейте. Что наблюдаете? Вылейте несколько капель образовавшегося раствора на стекло. Наблюдайте образование при охлаждении кристаллов соли глицина. Сравните форму этих кристаллов с формой кристаллов глицина. Запишите уравнения реакций и выводы.

Опыт 4

Сравнение свойств солей

а) В две пробирки налейте по 2 мл растворов нитрата и ацетата свинца. Затем прилейте в обе пробирки по 1 мл раствора иодида калия. Что наблюдаете?

б) В две пробирки налейте по 2 мл растворов сульфата меди (II) и соли анилина. Затем добавьте в обе пробирки несколько капель концентрированного раствора щелочи. Что наблюдаете? Запишите уравнения проделанных реакций и сделайте выводы.

Практическая работа №4

Решение

экспериментальных задач по теме «Гидролиз»

Задача I

Налейте в пробирку 2—3 мл раствора хлорида алюминия, прилейте к нему 1—2 мл раствора сульфида натрия. Какие изменения наблюдаются в растворе? Запах какого вещества ощущается? Объясните наблюдаемые явления и напишите уравнение реакции.

Задача II

Вам даны две стеклянные трубки со свернутым белком. Погрузите одну из них в раствор аптечного желудочного сока*, другую — в 3,5%-й раствор соляной кислоты. (Раствор желудочного сока и раствор соляной кислоты предварительно следует нагреть в водяной бане приблизительно до 36,6 °С. Почему?) Что наблюдаете спустя некоторое время?

* Состав желудочного сока:

1) вода — 98%;

2) соляная кислота — 0,8—0,5%;

3) ферменты: пепсин, липаза, химозин.

Задача III

Налейте в пробирку 2—4 мл раствора хлорида железа (III), присыпьте немного порошка цинка. Наблюдайте выделение пузырьков газа. Объясните это явление и подтвердите необходимыми уравнениями реакции.

Задача IV

Отберите пипеткой и поместите в колбочку приблизительно 1 мл «грушевой эссенции», полученной в практической работе № 3 в опыте 2а.

Добавьте 2—3 капли фенолфталеина и прибавляйте по каплям концентрированный раствор щелочи до появления не исчезающего при взбалтывании окрашивания.

Закройте колбу пробкой с длинной (30—40 см) прямой трубкой (обратный воздушный холодильник), чтобы эфир и спирт не улетучивались, и поместите смесь в водяную баню. Осторожно нагревайте колбочку до слабого кипения, пока не исчезнет окраска индикатора.

Добавьте еще несколько капель щелочи и снова нагревайте смесь до исчезновения окраски.

После охлаждения смеси прибавьте к образующемуся раствору несколько капель раствора хлорида железа (III).

Объясните, почему изменилась окраска раствора. Каково значение щелочи в процессе гидролиза эфира? Напишите уравнения проделанных реакций.

Практическая работа №5

Решение

экспериментальных задач по неорганической химии

1. Дана смесь, состоящая из хлорида калия и сульфата железа (III). Проведите опыты, при помощи которых можно определить хлорид-ионы Cl^- и ионы Fe^{3+} . Напишите уравнения соответствующих реакций в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

2. Выданы вещества: кристаллогидрат сульфата меди (II), карбонат магния, гидроксид натрия, железо, соляная кислота, хлорид железа (III). Пользуясь этими веществами, получите:

- а) гидроксид железа (III);
- б) гидроксид магния;
- в) медь.

Составьте уравнения реакций проделанных вами опытов в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

3. В трех пробирках даны кристаллические вещества без надписей:

- а) сульфат аммония;
- б) нитрат меди (II);
- в) хлорид железа (III).

Опытным путем определите, какие вещества находятся в каждой из пробирок. Составьте уравнения соответствующих реакций в молекулярном, полном и сокращенном ионном виде.

4. В пробирках даны твердые вещества:

- а) сульфат натрия, сульфид натрия, сульфит натрия;
- б) карбонат калия, сульфат калия, хлорид аммония;
- в) сульфат аммония, сульфат алюминия, нитрат калия.

Определите, в какой пробирке находится каждое из веществ.

Практическая работа №6

Решение экспериментальных задач по органической химии

1. С помощью характерных реакций распознайте, в какой из пробирок находятся водные растворы:

- а) этанола;
- б) уксусной кислоты;
- в) глюкозы;
- г) глицерина.

2. С помощью характерных реакций распознайте, в какой из выданных вам пробирок находятся водные растворы:

- а) фенола;
- б) глицерина;
- в) формальдегида;
- г) глюкозы.

3. С помощью характерных реакций распознайте, в какой из выданных вам пробирок находятся:

- а) глицерин;
- б) растительное масло;
- в) машинное масло, полученное из нефти;
- г) сахарный сироп.

4. Распознайте с помощью одного и того же реактива, в какой из выданных вам пробирок находятся водные растворы:

- а) фенолята натрия;
- б) этилата натрия;
- в) ацетата натрия;
- г) карбоната натрия.

5. Распознайте с помощью одного и того же реактива, в какой из выданных вам пробирок находятся водные растворы:

- а) мыла;
- б) белка;
- в) соды.

6. Используя одну и ту же реакцию, но разные условия ее протекания, распознайте, в какой из выданных вам пробирок находятся растворы:

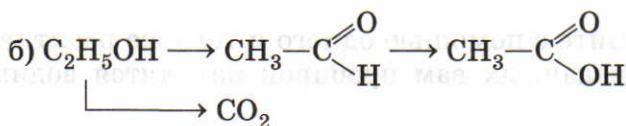
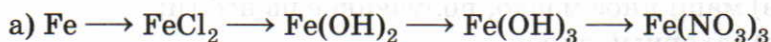
- а) глицерина;
- б) формалина;
- в) белка.

К каждому из заданий запишите уравнения проведенных реакций.

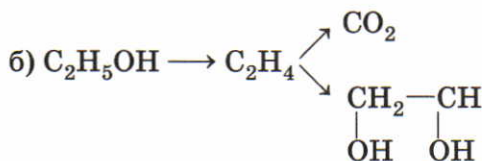
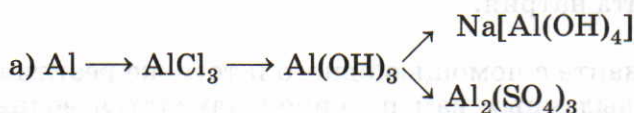
Генетическая связь между классами неорганических и органических веществ

Осуществите практически следующие превращения:

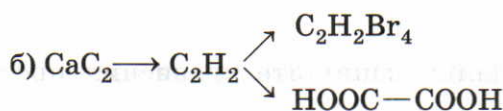
Вариант 1



Вариант 2



Вариант 3



**Решение
экспериментальных задач
по определению
пластмасс и волокон**

1. Выданы четыре пакетика с образцами пластмасс (без надписей).

Вариант 1

- | | |
|---------------|----------------|
| а) Фенопласт; | в) полиэтилен; |
| б) целлулоид; | г) капрон. |

Вариант 2

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| а) Поливинилхлорид; | в) полиметилметакрилат; |
| б) полистирол; | г) целлулоид. |

Определите по характерным свойствам, какая пластмасса находится в каждом из пакетиков.

2. Выданы четыре пакетика с образцами волокон (без надписей).

Вариант 1

- а) Вискозное волокно;
б) нитрон;
в) шерсть;
г) лавсан.

Вариант 2

- а) Хлопчатобумажное волокно;
б) ацетатное волокно;
в) хлорин;
г) капрон.

Определите по характерным свойствам, какое волокно находится в каждом из пакетиков.

Для распознавания пластмасс используйте таблицу 24.
Для распознавания волокон используйте таблицу 25.

№ п/п	Пласт- масса	Внешний вид	Отношение к нагреванию	Характер горения
1	Полиэтилен	Образцы полупрозрачны, эластичны, относительно мягкие, жирные на ощупь, не имеют запаха. Тонкие пленки прозрачны и мягки. Цвет может быть различным	При нагревании размягчается, из расплава можно вытянуть нити	Горит синеватым пламенем, без копоти, слабый запах расплавленного парафина. При горении образуются капли расплава. Продолжает гореть вне пламени
2	Капрон	Механически прочен. Цвет может быть различным	При нагревании размягчается, плавится, от него отделяются капли, из него можно вытягивать нити. Продукты разложения имеют неприятный запах	Почти не горит
3	Поливинилхлорид	Пленки изготовлены из пластификата, эластичны, механически прочны, могут иметь различную окраску. Изделия, изготовленные из винилпласта, — жесткие, прочные, имеют коричневый цвет	При нагревании размягчается, вытягивается в нити	Горит с обильным выделением копоти небольшим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. При горении чувствуется острый запах хлороводорода. Вне пламени не горит

4	Полистирол	Может быть разного цвета, прозрачным или непрозрачным. Твердый, хрупкий, при постукивании звенит	При нагревании размягчается, легко вытягивается в нити	Горит с выделением копоти, распространяет запах стирола. Вне пламени продолжает гореть
5	Полиметил-метакрилат	Относительно твердый, механически прочный, нехрупкий. Наиболее прозрачен из всех пластмасс. Внешне похож на полистирол, но не хрупок и при постукивании не звенит	При нагревании размягчается	Горит без копоти желтым с синей каймой у краев пламенем, с характерным потрескиванием, распространяет острый запах продуктов разложения
6	Фенопласты	Механически прочные, твердые материалы с блестящей поверхностью. Имеют темно-коричневый или черный цвет	При нагревании не размягчаются, не плавятся, не изменяют форму, при сильном нагревании разлагаются	Загораются с трудом, вне пламени гаснут, распространяет запах фенола и формальдегида
7	Целлулоид	Эластичен, может иметь различную окраску	При нагревании разлагается	Легко загорается, очень быстро сгорает, оставляя следы золы

№ п/п	Волокно	Характер горения	Действие растворов (при комн. температуре)*		
			HNO_3 , $\rho = 1,4$	H_2SO_4 , $\rho = 1,84$	NaOH , 10% -й р-р
1	Вискозное	Горит быстро, запах жженой бумаги. После горения остаются следы золы	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя красный кирпичный раствор	Сильно набухает и растворяется. Омыляется
2	Ацетатное	Горит быстро, образуя нехрупкий спекшийся шарик темно-бурого цвета	Растворяется	Растворяется	Образуется желтоватый оттенок
3	Хлопчатобумажное	Горит быстро, запах жженой бумаги. После горения остается серый пепел	Растворяется	Растворяется	Растворяется. Набухает не растворяясь
4	Шерсть, натуральный шелк	Горят медленно, запах жженных перьев. После горения остается хрупкий шарик черного цвета, рассыпающийся в порошок	Набухают и окрашиваются в желтый цвет	Разрушаются	Растворяются

5	Капрон	Плавится, образуя твердый блестящий шарик темного цвета, распространяя неприятный запах	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Не растворяется
6	Лавсан	Горит коптящим пламенем с образованием темного блестящего шарика	Не растворяется**	Не растворяется
7	Нитрон	Горит, образуя темный рыхлый неблестящий шарик	Не растворяется	Не растворяется (при кипячении краснеет)
8	Хлорин	Горит небольшим коптящим пламенем, образуя черный хрупкий шарик. Вне пламени не горит	Не растворяется	Не растворяется

* Действие на волокна азотной и серной кислот демонстрирует учитель.

** Лавсан и нитрон растворяются в дымящей азотной кислоте.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ГЛАВА ПЕРВАЯ. Строение атома

§ 1. Атом — сложная частица	3
§ 2. Состояние электронов в атоме	6
§ 3. Электронные конфигурации атомов химических элементов	12
§ 4. Валентные возможности атомов химических элементов	23
§ 5. Периодический закон, Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева и строение атома	26

ГЛАВА ВТОРАЯ. Строение вещества. Дисперсные системы и растворы

§ 6. Химическая связь	42
§ 7. Гибридизация атомных орбиталей и геометрия молекул	55
§ 8. Теория строения химических соединений.	62
§ 9. Полимеры	77
§ 10. Дисперсные системы и растворы.	90

ГЛАВА ТРЕТЬЯ. Химические реакции

§ 11. Классификация химических реакций.	99
§ 12. Почему протекают химические реакции.	118
§ 13. Скорость химических реакций	130
§ 14. Обратимость химических реакций. Химическое равновесие.	145
§ 15. Электролитическая диссоциация	153
§ 16. Гидролиз	165

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. Вещества и их свойства

§ 17. Классификация веществ	184
§ 18. Металлы	201
§ 19. Неметаллы.	261
§ 20. Кислоты органические и неорганические	279
§ 21. Основания органические и неорганические	287
§ 22. Амфотерные органические и неорганические соединения	294
§ 23. Генетическая связь между классами органических и неорганических веществ	297

ГЛАВА ПЯТАЯ. Химия в жизни общества

§ 24. Химия и производство	305
§ 25. Химия и сельское хозяйство	320
§ 26. Химия и проблемы охраны окружающей среды	339
§ 27. Химия и повседневная жизнь человека	351

ГЛАВА ШЕСТАЯ. Химический практикум

Практическая работа № 1. Получение газов и изучение их свойств	383
Практическая работа № 2. Скорость химических реакций. Химическое равновесие	384
Практическая работа № 3. Сравнение свойств неорганических и органических соединений	386
Практическая работа № 4. Решение экспериментальных задач по теме «Гидролиз»	388
Практическая работа № 5. Решение экспериментальных задач по неорганической химии	389
Практическая работа № 6. Решение экспериментальных задач по органической химии	390
Практическая работа № 7. Генетическая связь между классами неорганических и органических веществ	392
Практическая работа № 8. Решение экспериментальных задач по определению пластмасс и волокон	393

Учебное издание

**Габриелян Олег Сергеевич
Лысова Галина Георгиевна**

ХИМИЯ

11 класс

Профильный уровень

Учебник

для общеобразовательных учреждений

**Зав. редакцией Т. Д. Гамбурцева
Ответственный редактор А. В. Яшукова
Оформление Л. П. Копачева. Художник А. Г. Проскуряков
Художественный редактор Э. К. Реоли
Технический редактор С. А. Толмачева
Компьютерная верстка А. В. Маркин
Корректор Е. Е. Никulina**

В соответствии с Федеральным законом от 29.12.2010 г. № 436-ФЗ
знак информационной продукции на данное издание не ставится

Сертификат соответствия
№ РОСС RU. АЕ51. Н 16238.



Подписано к печати 02.11.12. Формат 60 × 90^{1/16}.

Бумага офсетная. Гарнитура «Школьная». Печать офсетная.

Усл. печ. л. 25,0. Тираж 3000 экз. Заказ № 4230.

ООО «Дрофа». 127018, Москва, Суцевский вал, 49.

**Предложения и замечания по содержанию и оформлению книги
просим направлять в редакцию общего образования издательства «Дрофа»:
127018, Москва, а/я 79. Тел.: (495) 795-05-41. E-mail: chief@drofa.ru**

**По вопросам приобретения продукции издательства «Дрофа»
обращаться по адресу: 127018, Москва, Суцевский вал, 49.
Тел.: (495) 795-05-50, 795-05-51. Факс: (495) 795-05-52.**

Сайт ООО «Дрофа»: www.drofa.ru

Электронная почта: sales@drofa.ru

Тел.: 8-800-200-05-50 (звонок по России бесплатный)

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленных
издательством материалов в ОАО «Тверской ордена Трудового Красного
Знамени полиграфкомбинат детской литературы им. 50-летия СССР».
170040, г. Тверь, проспект 50 лет Октября, 46.

