ХИМИЯ

ЕГЭ

РНИМУ им. Н.И. Пирогова

Первый МГМУ им. И.М. Сеченова

МГМСУ им. А.И. Евдокимова

МГУ им. М.В. Ломоносова

СПбГУ

РХТУ им. Д.И. Менделеева

РУДН

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

МТУ

МСХА им. К.А. Тимирязева

НГУ

СФУ

МПГУ

100 баллов по химии

Теория и практика
Задачи и упражнения

Лаборатория ЗНАНИЙ

ХИМИЯ

100 баллов по химии

Теория и практика
Задачи и упражнения

Под редакцией профессора РАН,
доктора химических наук
В. В. Негребецкого

Электронное издание

Москва
Лаборатория знаний
2021

УДК 54 (076)
ББК 24я721
Б43

А в т о р ы:
И. Ю. Белавин, Е. А. Бесова, Н. А. Калашникова,
В. В. Негребецкий, Н. С. Семенова, В. П. Сергеева

100 баллов по химии. Теория и практика. Задачи
Б43 и упражнения : учебное пособие / И. Ю. Белавин [и др.] ; под ред. В. В. Негребецкого. — Электрон. изд. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 483 с. — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10". — Загл. с титул. экрана. — Текст : электронный.

ISBN 978-5-00101-412-6

В пособии, подготовленном сотрудниками кафедры химии РНИМУ им. Н. И. Пирогова, ведущего медицинского вуза страны, рассмотрены все разделы школьного курса химии. Каждый раздел состоит из теоретического введения, типовых задач и примеров их решения, в комплексе позволяющих повысить уровень своих знаний в области химии и получить высокий балл на выпускном экзамене для поступления на химические, биологические и медицинские факультеты вузов.

Книга ориентирована на учащихся старших классов общеобразовательных и специализированных школ, лицеев, гимназий, поступающих в вузы, студентов колледжей, слушателей химических школ и подготовительных курсов, а также преподавателей химии для подготовки учащихся к сдаче ЕГЭ и участию в олимпиадах по химии.

УДК 54 (076)
ББК 24я721

Деривативное издание на основе печатного аналога: 100 баллов по химии. Теория и практика. Задачи и упражнения : учебное пособие / И. Ю. Белавин [и др.] ; под ред. В. В. Негребецкого. — М. : Лаборатория знаний, 2021. — 480 с. : ил. — ISBN 978-5-00101-319-8.

ISBN 978-5-00101-412-6

© Лаборатория знаний, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый вашему вниманию комплект пособий подготовлен высококвалифицированными специалистами, сотрудниками кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета (РНИМУ) им. Н. И. Пирогова, профессорами, доцентами и старшими преподавателями, имеющими многолетний опыт преподавания химии учащимся медико-биологических классов лицеев, ассоциированных с РНИМУ, а также подготовки и проведения вступительных экзаменов по химии. Данное издание основано на вышедшем в 2018 г. и к настоящему времени выдержавшим четыре переиздания однотомнике «100 баллов по химии. Полный курс для поступающих в вузы», которое получило заслуженное признание у читателей.

При подготовке пособия авторы старались дать в максимально доступной для восприятия форме полный объем материала по химии, изучаемого в средней школе, дополнив его современными теоретическими воззрениями.

Пособие состоит из четырех частей: часть I — «Общая химия»; часть II — «Химия элементов»; часть III — «Органическая химия»; в части IV приведены необходимые материалы для усвоения материала (Периодическая таблица химических элементов Д. И. Менделеева, таблица растворимости кислот, солей и оснований в воде, краткие сведения о важнейших природных соединениях и основных химических производствах, таблицы с качественными реакциями на ионы и на органические вещества).

Каждая тема пособия начинается с краткого теоретического введения, затем приводятся примеры решения как типовых задач, так и задач повышенной сложности, ориентированных на подготовку к олимпиадам различного уровня сложности. Далее предлагаются задания (задачи и упражнения) для самостоятельного решения обучающимися. Для заданий, требующих вычислений, приведены ответы.

Настоящее издание пособия существенно переработано по сравнению с предыдущим. Расширена теоретическая часть, увеличено число задач для самостоятельного решения. Задания ЕГЭ выделены в отдельный сборник, издаваемый одновременно с настоящим пособием, они также значительно расширены и дополнены. В дополнение готовится к печати издание известного многим преподавателям и репетиторам обновленного задачника И. Ю. Белавина, в котором разбираются задачи базового и олимпиадного уровней сложности.

Книга предназначена поступающим в вузы, учащимся старших классов общеобразовательных и специализированных школ, лицеев, гимназий, студентам колледжей, слушателям и курсантам химических школ и подготовительных курсов, а также преподавателям химии для подготовки учащихся к сдаче ЕГЭ, письменного или устного экзамена и участию в олимпиадах по химии.

Компактный формат книги позволяет рекомендовать ее студентам первых курсов вузов для совершенствования базовых знаний по школьному курсу химии.

Авторы выражают признательность всем своим коллегам, сотрудникам кафедры химии РНИМУ им. Н. И. Пирогова за помощь в подготовке издания. Замечания и предложения для дальнейшей переработки книги можно направлять на адрес: negrebetsky1@rsmu.ru.

ОБ АВТОРАХ

Негребецкий Вадим Витальевич — профессор РАН, доктор химических наук, заведующий кафедрой химии, заведующий отделом медицинской химии и токсикологии НИИ трансляционной медицины Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова. Лауреат Государственной премии Российской Федерации, лауреат премии Европейской академии.

Белавин Иван Юрьевич — кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова. Автор научного открытия «Явление элементотропной таутомерии в кето-енольных системах».

Бесова Елена Александровна — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова.

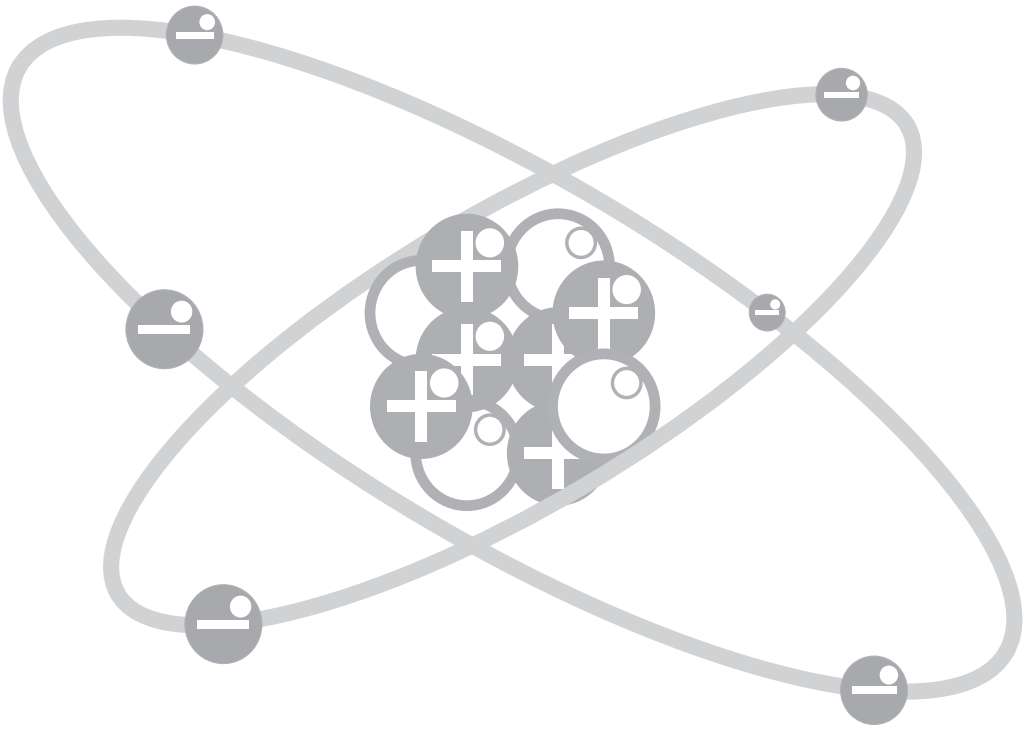
Калашникова Наталия Андреевна — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова.

Семенова Наталья Сергеевна — кандидат химических наук, доцент кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова.

Сергеева Валентина Петровна — старший преподаватель кафедры химии Российского национального исследовательского медицинского университета им. Н. И. Пирогова.

ЧАСТЬ I

ОБЩАЯ ХИМИЯ



Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения

Современное состояние атомно-молекулярного учения кратко может быть суммировано в следующих тезисах:

1. Все вещества состоят из атомов. Атомы одного вида отличаются от атомов другого вида массой и свойствами.
2. Атомы могут объединяться в молекулы. Атомы и молекулы находятся в непрерывном движении, скорость которого возрастает с ростом температуры.
3. Существуют вещества с молекулярным и немолекулярным строением.
4. У веществ с молекулярным строением в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки находятся молекулы (например, H_2O, $C_6H_{12}O_6$).
5. У веществ с немолекулярным строением в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки находятся атомы или ионы (например, алмаз, металлы, NaCl).
6. Молекулы отделены друг от друга; степень удаленности зависит от агрегатного состояния вещества и от температуры.
7. Между молекулами существуют силы притяжения и отталкивания.
8. При физических явлениях молекулы сохраняются, при химических явлениях, как правило, разрушаются или изменяются.

Атом — мельчайшая химически неделимая частица вещества; он состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. ***Ядро*** состоит из положительно заряженных нуклонов (протонов) и не имеющих электрический заряд нуклонов (нейтронов). Заряд протона равен заряду электрона, но противоположен ему по знаку. Масса протона приблизительно равна массе нейтрона, а масса электрона составляет приблизительно $\frac{1}{2000}$ от массы протона.

Химический элемент — совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра. Каждый элемент имеет свой символ. Атомный номер элемента (номер элемента в Периодической системе) равен числу протонов в ядре атома этого элемента.

Изотопы — разновидности атомов одного элемента, различающиеся числом нейтронов в ядре и, следовательно, массой.

Массовое число изотопа — сумма числа протонов и нейтронов в ядре:

$$A = Z + N,$$

где A — массовое число; Z — число протонов; N — число нейтронов. Например, $^{35}_{17}Cl$ — изотоп хлора с массовым числом 35, число протонов у него равно 17, число нейтронов $35 - 17 = 18$.

Водород — единственный элемент в Периодической системе химических элементов, изотопы которого имеют свое название и обозначение: $^{1}_{1}$H (H) — протий; $^{2}_{1}$H (D) — дейтерий; $^{3}_{1}$H (T) — тритий. Если элемент представляет собой смесь изотопов, то атомная масса элемента равна среднему значению масс всех его природных изотопов с учетом их распространенности. Так, природный хлор состоит на 75% из изотопов ^{35}Cl и на 25% из изотопов ^{37}Cl. Его относительную атомную массу можно рассчитать следующим образом:

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

Изобары — атомы разных элементов, имеющие одинаковые массовые числа, а следовательно, разное число протонов и нейтронов в ядре, например ^{14}N и ^{14}C.

Молекула — мельчайшая электронейтральная частица вещества, сохраняющая его состав и химические свойства.

Молекула ***простого вещества*** (*гомоядерная молекула*) состоит из атомов одного химического элемента (H_2, P_4). Простые вещества считают формой существования химических элементов в свободном виде. Один и тот же химический элемент может образовывать несколько простых веществ (явление ***аллотропия***), являющихся ***аллотропными модификациями***. Аллотропия может быть обусловлена либо различным составом молекул (O_2 и O_3), либо различным типом кристаллической решетки (алмаз и графит). Аллотропные модификации различаются по своим физическим свойствам и химической активности и могут переходить друг в друга. Простых веществ больше, чем химических элементов. Молекула ***сложного вещества*** состоит из атомов разных элементов (H_2O, CH_3COOH).

Ион — частица, состоящая из одного или нескольких атомов, имеющая электрический заряд. Положительно заряженные ионы — ***катионы***, отрицательно заряженные — ***анионы***. Существуют также диполярные ионы — электронейтральные частицы, в которых отрицательный и положительные заряды компенсируют друг друга ($^{+}NH_3CH_2COO^{-}$).

Количество вещества (***n***) — физическая величина, характеризующая количество однотипных структурных единиц, содержащихся в веществе.

Моль — единица измерения количества вещества. Моль содержит столько же структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов, формульных единиц и др.), сколько атомов углерода содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C. Это число равно $6{,}02 \cdot 10^{23}$ и называется ***числом Авогадро*** (N_A).

Атомная единица массы (***а. е. м. или дальтон — Да***) — $\frac{1}{12}$ массы атома изотопа углерода ^{12}C.

1 а. е. м. $= 1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Относительная атомная масса (A_r) — масса атома в а. е. м., равная отношению средней массы атома естественного изотопного состава данного элемента к атомной единице массы.

Относительная молекулярная масса **(M_r)** — масса молекулы в а. е. м., равная отношению средней массы молекулы данного вещества к атомной единице массы.

Молярная масса **(M, *г/моль*)** — масса 1 моль вещества, выраженная в граммах. M численно равна A_r или M_r.

Закон постоянства состава вещества **(*Ж. Пруст*)**: всякое химически чистое вещество молекулярного строения имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения. Для веществ немолекулярного строения возможны незначительные отклонения от этого закона.

Закон сохранения массы **(*Ломоносов—Лавуазье*)**: масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в этой реакции.

Закон Авогадро: равные объемы различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержат одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро

1. Один моль любого газа занимает одинаковый объем при одинаковых условиях. Этот объем называется ***молярным объемом*** (V_M). При нормальных условиях (0 °C = 273 K, 101,325 кПа = 1 атм) V_M = 22,4 л/моль. Молярный объем при условиях, отличающихся от нормальных, можно вычислить по уравнению Менделеева—Клапейрона:

   $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$,

   где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · K).
2. Молярная масса любого газа при нормальных условиях может быть рассчитана по формуле

   $M = \rho \cdot 22{,}4$.

   Здесь ρ — абсолютная плотность газа при нормальных условиях (г/л).
3. Отношение абсолютных плотностей двух газов называется относительной плотностью (D) первого газа (1) по второму (2) и равно отношению их молярных масс (M):

   $D_2(1) = \frac{M_1}{M_2}$.

   Например, для данного газа

   $D_{H_2}(\text{газа}) = \frac{M(\text{газа})}{M(H_2)}$;

   $M(\text{газа}) = D_{H_2}(\text{газа}) \cdot 2 = D_{N_2}(\text{газа}) \cdot 28 =$
   $= D_{O_2}(\text{газа}) \cdot 32 = D_{\text{возд.}}(\text{газа}) \cdot 29.$

Запишем **основные расчетные соотношения**, используемые при решении задач:

$m = n \cdot M$ [г]; $n = \frac{m}{M}$ [моль]; $M = \frac{m}{n}$ [г/моль].

$N_A = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ [моль$^{-1}$]; N (число частиц) $= n \cdot N_A$.

m(атома или молекулы) $= M/N_A$.

n(элемента в веществе) $= n$(вещества) $\cdot$ индекс элемента.

Примеры решения задач

Пример 1. Плотность газа при н. у. составляет 3,615 г/л. Определите молярную массу газа и его относительную плотность по водороду и по воздуху.

Решение: Находим молярную массу газа:

$\boldsymbol{M}$**(газа)** $= \rho$(н. у.) $\cdot\, 22{,}4 = 3{,}615 \cdot 22{,}4 = 81$ г/моль.

Находим плотность по водороду и по воздуху:

$$\boldsymbol{D}_{\mathbf{H_2}}\textbf{(газа)} = \frac{M(\text{газа})}{M_{H_2}} = \frac{81}{2} = 40{,}5;$$

$$\boldsymbol{D}_{\textbf{возд.}}\textbf{(газа)} = \frac{M(\text{газа})}{M(\text{возд.})} = \frac{81}{29} = 2{,}71.$$

Пример 2. Какое количество вещества магния и сколько атомов магния содержится в образце чистого магния массой 6 г? Какова масса одного атома магния?

Решение:

$$\boldsymbol{n}\textbf{(Mg)} = \frac{m}{M} = \frac{6}{24} = 0{,}25 \text{ моль};$$

$$\boldsymbol{N}\textbf{(атомов Mg)} = nN_A = 0{,}25 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23} = 1{,}506 \cdot 10^{23} \text{ атомов};$$

$$\boldsymbol{m}\textbf{(атома Mg)} = \frac{M}{N_A} = \frac{24}{6{,}023} \cdot 10^{23} = 3{,}985 \cdot 10^{-23} \text{ г}^{*)}.$$

Пример 3. Какие количества вещества сульфата натрия, атомов натрия, атомов серы и атомов кислорода содержатся в 71 г сульфата натрия?

Решение:

$$M(Na_2SO_4) = 2 \cdot M(Na) + M(S) + 4 \cdot M(O) = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 =$$
$$= 142 \text{ г/моль}.$$

$$\boldsymbol{n}\textbf{(Na}_\mathbf{2}\textbf{SO}_\mathbf{4}\textbf{)} = \frac{m}{M} = \frac{71}{142} = 0{,}5 \text{ моль}.$$

1 моль Na_2SO_4 содержит 2 моль атомов натрия, 1 моль атомов серы и 4 моль атомов кислорода, следовательно:

$\boldsymbol{n}$**(Na)** $= 2 \cdot n(Na_2SO_4) = 2 \cdot 0{,}5 = 1$ моль;

$\boldsymbol{n}$**(S)** $= n(Na_2SO_4) = 0{,}5$ моль;

$\boldsymbol{n}$**(O)** $= 4 \cdot n(Na_2SO_4) = 4 \cdot 0{,}5 = 2$ моль.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте количества вещества и массу сульфата железа(II) и воды в 222,4 г железного купороса ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).
   Ответ. 0,8 моль, 5,6 моль; 121,6 г, 100,8 г.

) Примечание: расчеты рекомендуется производить с точностью, по меньшей мере, до трех значащих цифр. В тех случаях, когда в условии задачи исходные числовые данные приведены с большей точностью, лучше придерживаться такой же точности, что и в условии задачи. При округлении придерживаются правила: если следующая значащая цифра меньше пяти, то ее отбрасывают, а если больше, то предыдущую увеличивают на единицу. Примеры: $0{,}32653 \approx 0{,}327$; $0{,}04741 \approx 0{,}0474$.

2. Масса 0,15 моль кристаллической серы ($S_{(кр)}$) равна 38,4 г. Определите массу одной молекулы и число атомов в одной молекуле $S_{(кр)}$.
   Ответ. $4{,}25 \cdot 10^{-22}$ г; 8 атомов.
3. Рассчитайте массу 26,88 л (н. у.) кислорода (O_2).
   Ответ. 38,4 г.
4. Вычислите, какой объем при н. у. занимает: а) 0,5 моль водорода; б) 0,25 моль гелия; в) 0,5 кмоль хлора; г) 100 ммоль кислорода.
   Ответ. а) 11,2 л; б) 5,6 л; в) 11 200 л; г) 2,24 л.
5. Рассчитайте объем при н. у.: а) 1 кг водорода; б) 11 г углекислого газа; в) $3{,}01 \cdot 10^{23}$ молекул метана.
   Ответ. а) 11200 л; б) 5,6 л; в) 11,2 л.
6. Определите молярную массу газов, если: а) масса 1 л газа (н. у.) равна 1,25 г; б) масса 300 мл газа (н.у.) равна 0,857 г. Предложите возможные формулы газов.
   Ответ. а) 28 г/моль, CO, или N_2, или C_2H_4; б) 64 г/моль, SO_2.
7. Серная кислота какой массы содержит такое же количество вещества, что и: а) 4 мг гидроксида натрия; б) 4,4 кг углекислого газа; в) 2,12 г карбоната натрия?
   Ответ. а) 0,0098 г; б) 9800 г; в) 1,96 г.
8. В каком объеме метана (н. у.) содержится столько же электронов, сколько их содержится в 5,6 г железа?
   Ответ. В 5,824 л.
9. Сравните число молекул: а) в 1 г водорода и 1 г кислорода; б) в 1 л водорода и 1 л кислорода; в) в 1 моль водорода и 1 моль кислорода.
   Ответ. а) 16 : 1; б) равно; в) равно.
10. Этан какой массы будет содержать $1{,}204 \cdot 10^{22}$ молекул?
    Ответ. 0,6 г.

1.2. Массовая доля элемента в химическом соединении или в смеси

Массовая доля элемента вычисляется по следующим формулам:

- для смеси $\omega = \frac{m\,(\text{элемента})}{m\,(\text{смеси})}$; $\omega\% = \omega \cdot 100$;
- для химического соединения $A_xB_yC_z$

$$\omega\,(A) = \frac{x \cdot M(A)}{M(A_xB_yC_z)}; \qquad \omega\,(B) = \frac{y \cdot M\,(B)}{M(A_xB_yC_z)}; \qquad \omega\,(C) = \frac{z \cdot M\,(C)}{M(A_xB_yC_z)}.$$

Массовая доля измеряется в долях единицы. В ответах она дается, как правило, в процентах (%). Переход от процентов к долям единицы осуществляется делением на 100.

Примеры решения задач

Пример 1. Вычислите массовую долю азота как элемента в смеси, содержащей 1,5 моль азота и 0,5 моль аммиака.

Решение:

$m(N_2) = n(N_2) \cdot M(N_2) = 1{,}5 \cdot 28 = 42$ г;

$m(NH_3) = n(NH_3) \cdot M(NH_3) = 0{,}5 \cdot 17 = 8{,}5$ г;

$m(\text{смеси}) = m(N_2) + m(NH_3) = 42 + 8{,}5 = 50{,}5$ г;
$n(\text{N в } N_2) = 2 \cdot n(N_2) = 2 \cdot 1{,}5 = 3$ моль;
$n(\text{N в } NH_3) = n(NH_3) = 0{,}5$ моль;
$n(\text{N в смеси}) = 3 + 0{,}5 = 3{,}5$ моль;
$m(\text{N}) = n(\text{N}) \cdot M(\text{N}) = 3{,}5 \cdot 14 = 49$ г;
$\boldsymbol{\omega(\text{N})} = \dfrac{m(\text{N})}{m(\text{смеси})} = \dfrac{49}{50}{,}5 = 0{,}97$ (97%).

Пример 2. Определите массовые доли элементов в ортофосфорной кислоте.

Решение:

$\boldsymbol{M(H_3PO_4)} = 3 \cdot M(\text{H}) + M(\text{P}) + 4 \cdot M(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$ г/моль;
$\boldsymbol{\omega(\text{H})} = 3 \cdot \dfrac{M(\text{H})}{M(H_3PO_4)} = 3 \cdot \dfrac{1}{98} = 0{,}0306$ (3,06%);
$\boldsymbol{\omega(\text{P})} = \dfrac{M(\text{P})}{M(H_3PO_4)} = \dfrac{31}{98} = 0{,}3163$ (31,63%);
$\boldsymbol{\omega(\text{O})} = 4 \cdot \dfrac{M(\text{O})}{M(H_3PO_4)} = 4 \cdot \dfrac{16}{98} = 0{,}6531$ (65,31%).

Пример 3. Определите количества и массы веществ, содержащихся в 26,2 г смеси оксида фосфора(V) и оксида серы(VI), если известно, что массовая доля фосфора как элемента в этой смеси составляет 23,66%.

Решение:

$m(\text{P}) = m(\text{смеси}) \cdot \omega(\text{P}) = 26{,}2 \cdot 0{,}2366 = 6{,}2$ г;
$n(\text{P}) = \dfrac{m(\text{P})}{M(\text{P})} = \dfrac{6{,}2}{31} = 0{,}2$ моль.

Один моль P_2O_5 содержит два моль атомов P, поэтому количество вещества P_2O_5 в два раза меньше количества вещества фосфора:

$\boldsymbol{n(P_2O_5)} = \dfrac{n(\text{P})}{2} = \dfrac{0{,}2}{2} = 0{,}1$ моль;
$\boldsymbol{m(P_2O_5)} = n(P_2O_5) \cdot M(P_2O_5) = 0{,}1 \cdot 142 = 14{,}2$ г;
$\boldsymbol{m(SO_3)} = m(\text{смеси}) - m(P_2O_5) = 26{,}2 - 14{,}2 = 12$ г;
$\boldsymbol{n(SO_3)} = \dfrac{m(SO_3)}{M(SO_3)} = \dfrac{12}{80} = 0{,}15$ моль.

Пример 4. Определите массы веществ, входящих в состав образца олеума массой 28,5 г, если известно, что массовая доля серы как элемента в нем составляет 33,68%.

Решение: Олеум — это раствор оксида серы(VI) в чистой серной кислоте. Пусть количество вещества SO_3 в олеуме равно x моль, а количество вещества серной кислоты в нем равно y моль, тогда количество вещества S в олеуме равно x моль, а количество вещества S в серной кислоте равно y моль.

$m(SO_3) = M(SO_3) \cdot x = 80x$ и $m(H_2SO_4) = M(H_2SO_4) \cdot y = 98y$;
$80x + 98y = 28{,}5$.

$\omega(S) = \frac{33{,}68}{100} = 0{,}3368;$

$m(S) = m(\text{олеума}) \cdot \omega(S) = 28{,}5 \cdot 0{,}3368 = 9{,}6$ г;

$n(S) = \frac{m(S)}{M(S)} = \frac{9{,}6}{32} = 0{,}3$ моль; $x + y = 0{,}3.$

Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{array}{l} x+y=0{,}3 \\ 80x+98y=28{,}5 \end{array}\Bigg|\cdot 98 \quad \Bigg|\begin{array}{l} 98x+98y=29{,}4 \\ 80x+98y=28{,}5 \end{array} \quad \Bigg|\begin{array}{l} 18x=0{,}9, \\ x=0{,}05; \end{array}$$

$y = 0{,}3 - 0{,}05 = 0{,}25;$

$\boldsymbol{m(SO_3)} = M(SO_3) \cdot x = 80x = 80 \cdot 0{,}05 = 4$ г;

$\boldsymbol{m(H_2SO_4)} = M(H_2SO_4) \cdot y = 98y = 98 \cdot 0{,}25 = 24{,}5$ г.

Пример 5. Массовая доля элемента в оксиде неизвестного элемента Э(V) равна 56,04%. Определите неизвестный элемент и молярную массу его оксида.

Решение: Формула оксида — $Э_2O_5$.

$\omega(O) = 1 - \omega(Э) = 1 - 0{,}5604 = 0{,}4396.$

1 моль оксида содержит 5 моль кислорода.

Масса кислорода в 1 моль оксида $= 5 \cdot 16 = 80$ г.

Масса 1 моль оксида — это его молярная масса:

$$M(Э_2O_5) = \frac{m(\text{O в 1 моль оксида})}{\omega(O)} = \frac{80}{0{,}4396} = 182 \text{ г/моль};$$

$$\boldsymbol{M(Э)} = \frac{M(Э_2O_5) - 5 \cdot M(O)}{2} = \frac{182 - 80}{2} = 51 \text{ г/моль}.$$

По Периодической системе химических элементов (см. Приложение А) находим, что атомную массу 51 имеет элемент **ванадий**.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массовую долю железа в Fe_2O_3.
   Ответ. 70%.
2. Массовая доля неизвестного элемента в его оксиде $Э_2O_3$ равна 68,42%. Что это за элемент?
   Ответ. Cr.
3. В ортофосфате некоторого двухвалентного элемента массовая доля Э составляет 68,44%. О фосфате какого элемента идет речь?
   Ответ. Барий, $Ba_3(PO_4)_2$.
4. Определите формулу кристаллогидрата фосфата натрия, если известно, что массовая доля водорода как элемента в нем составляет 6,316%.
   Ответ. $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$.
5. Рассчитайте массовую долю калия как элемента в смеси, состоящей из 25,25 г нитрата калия и 41,4 г карбоната калия.
   Ответ. 49,74%.
6. Рассчитайте количества и массы веществ, содержащихся в образце смеси оксидов алюминия и кремния массой 43,68 г, если массовая доля кислорода как элемента в этой смеси составляет 49,82%.
   Ответ. 0,24 моль и 0,32 моль; 24,48 г и 19,2 г.

1.3. Определение формулы вещества

Для вещества формулы $A_xB_yC_z$

$$x : y : z = n(A) : n(B) : n(C); \quad x : y : z = \frac{\omega(A)}{A_r(A)} : \frac{\omega(B)}{A_r(B)} : \frac{\omega(C)}{A_r(C)}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Определите простейшую формулу вещества, в котором массовые доли натрия, фосфора и кислорода составляют 34,59, 23,31 и 42,10% соответственно.

Решение: Пусть формула вещества будет $Na_xP_yO_z$.

$$x : y : z = n(Na) : n(P) : n(O) = \frac{m(Na)}{M(Na)} : \frac{m(P)}{M(P)} : \frac{m(O)}{M(O)}.$$

Допустим, $m(Na_xP_yO_z) = 100$ г, тогда $m(Na) = 34{,}59$ г; $m(P) = 23{,}31$ г и $m(O) = 42{,}1$ г;

$$x : y : z = \frac{34{,}59}{23} : \frac{23{,}31}{31} : \frac{42{,}1}{16} = 1{,}504 : 0{,}752 : 2{,}63.$$

Для получения целых значений x, y и z разделим полученные числа на наименьшее из них (0,752):

$$x : y : z = 2 : 1 : 3{,}5.$$

Если не все полученные числа целые (как в данном случае), то необходимо подобрать наименьший множитель, который превратил бы их в целые (здесь 2):

$$x : y : z = 4 : 2 : 7.$$

Простейшая формула вещества: $Na_4P_2O_7$.

Пример 2. Определите молекулярную формулу вещества, состоящего из кислорода, азота, фосфора и водорода, если известно, что оно содержит по массе 48,48% кислорода, число атомов азота в нем в два раза больше числа атомов фосфора, а количество атомов водорода в соединении в 2,25 раза больше количества атомов кислорода. Молярная масса вещества меньше 200 г/моль.

Решение: Формула вещества $O_xN_yP_zH_k$. Пусть масса вещества равна 100 г, тогда

$m(O) = 48{,}48$ г;

$n(O) = \frac{m(O)}{M(O)} = \frac{48{,}48}{16} = 3{,}93$ моль;

$n(H) = n(O) \cdot 2{,}25 = 3{,}93 \cdot 2{,}25 = 6{,}82$ моль;

$m(H) = n(H) \cdot M(H) = 6{,}82 \cdot 1 = 6{,}82$ г;

$m(N + P) = m(\text{вещества}) - m(O) - m(H) = 100 - 48{,}48 - 6{,}82 = 44{,}7$ г;

$m(N) = n(N) \cdot M(N) = 14 \cdot n(N)$; $m(P) = n(P) \cdot M(P) = 31 \cdot n(P)$.

Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{array}{l|l|l} 14n(N) + 31n(P) = 44{,}7 & 28n(P) + 31n(P) = 44{,}7 & n(P) = 0{,}757 \text{ моль}, \\ n(N) = 2n(P) & 59n(P) = 44{,}7 & n(N) = 0{,}757 \cdot 2 = 1{,}514; \end{array}$$

$$x : y : z : k = 3{,}93 : 1{,}514 : 0{,}757 : 6{,}82 = 4 : 2 : 1 : 9.$$

Формула: $O_4N_2PH_9$.

Мы определили простейшую формулу вещества. Молекулярная формула может содержать удвоенное, утроенное и т. д. число атомов. Чтобы убедиться, что молекулярная формула совпадает с простейшей, подсчитаем молярную массу вещества:

$M(O_4N_2PH_9) = 16 \cdot 4 + 14 \cdot 2 + 31 + 1 \cdot 9 = 132$ г/моль; $132 < 200$.

Очевидно, что молярная масса для удвоенной формулы будет больше 200, что противоречит условию задачи, следовательно, молекулярная формула вещества $O_4N_2PH_9$. Перегруппировав атомы, легко догадаться, что это вещество является гидрофосфатом аммония $\mathbf{(NH_4)_2HPO_4}$.

Пример 3. При полном сгорании 6 г органического вещества образовалось 8,8 г оксида углерода(IV) и 3,6 г воды. Определите молекулярную формулу сожженного вещества, если известно, что его молярная масса равна 180 г/моль.

Решение: Судя по продуктам сгорания, вещество содержало углерод, водород и, возможно, кислород. Запишем соответствующее уравнение:

$4C_xH_yO_z + (4x + y - 2z)O_2 \to 4xCO_2 + 2yH_2O$.

Определяем количество вещества и массу углерода в CO_2:

$n(CO_2) = \frac{8,8}{44} = 0,2$ моль; $n(C) = n(CO_2) = 0,2$ моль;

$m(C) = 0,2 \cdot 12 = 2,4$ г.

Определяем количество вещества водорода в H_2O и его массу:

$n(H_2O) = \frac{3,6}{18} = 0,2$ моль; $n(H) = 2 \cdot n(H_2O) = 2 \cdot 0,2 = 0,4$ моль;

$m(H) = 0,4 \cdot 1 = 0,4$ г.

Определяем массу и количество вещества кислорода в органическом веществе:

$m(O) = m(\text{вещества}) - m(C) - m(H) = 6 - 2,4 - 0,4 = 3,2$ г;

$n(O) = \frac{3,2}{16} = 0,2$ моль.

Определяем простейшую формулу:

$x : y : z = n(C) : n(H) : n(O) = 0,2 : 0,4 : 0,2 = 1 : 2 : 1$, т. е. CH_2O.

Рассчитаем молярную массу CH_2O:

$M(CH_2O) = 12 + 2 + 16 = 30$ г/моль.

Исходя из условия задачи, найдем значение n в $(CH_2O)_n$:

$n = \frac{M(\text{вещества})}{M(CH_2O)} = \frac{180}{30} = 6$.

Молекулярная формула: $C_6H_{12}O_6$.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Определите молекулярную формулу соли с молярной массой менее 300 г/моль, в которой массовые доли азота, водорода, хрома и кислорода составляют 11,11, 3,17, 41,27 и 44,44% соответственно. *Ответ.* $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

2. Определите простейшую формулу вещества, в котором массовые доли натрия, серы и кислорода составляют 29,11, 40,51 и 30,38% соответственно.
   Ответ. $Na_2S_2O_3$.
3. Определите простейшую формулу вещества, если массовые доли калия, хрома и кислорода в нем равны 26,53, 35,37 и 38,10% соответственно.
   Ответ. $K_2Cr_2O_7$.
4. Определите формулу кристаллогидрата соли, если известно, что массовые доли натрия, углерода, водорода и кислорода в нем составляют 16,08, 4,196, 6,933 и 72,73% соответственно.
   Ответ. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.
5. При длительном нагревании 42,15 г кристаллогидрата сульфата трехвалентного металла происходит его полное обезвоживание и образуется 30 г безводной соли, которая при дальнейшем прокаливании образует 12 г оксида металла. Определите формулу исходного кристаллогидрата.
   Ответ. $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$.
6. При сгорании 28,5 г органического вещества в избытке кислорода образуется 66,0 г оксида углерода(IV), 13,5 г воды и 3,36 л (н. у.) азота. Установите молекулярную формулу вещества, если известно, что его молярная масса меньше 100 г/моль.
   Ответ. C_5H_5NO.
7. При сжигании 26,7 г аминокислоты ($C_xH_yO_zN_k$) в избытке кислорода образуется 39,6 г оксида углерода(IV), 18,9 г воды и 4,2 г азота. Определите формулу аминокислоты.
   Ответ. $C_3H_7O_2N$.

1.4. Газовые смеси. Объемная и молярная доли газа в смеси. Средняя молярная масса газовой смеси

Для нахождения объемной (φ) и молярной (χ) долей газа в смеси, а также средней молярной массы ($M_{ср.}$) газовой смеси используются следующие формулы:

$$\varphi = \frac{V\,(\text{компонента смеси})}{V\,(\text{смеси})}; \qquad \chi = \frac{n\,(\text{компонента смеси})}{\text{сумма } n \text{ всех компонентов смеси}};$$

$M_{ср.} = \chi_1 \cdot M_1 + \chi_2 \cdot M_2 + \ldots$ по всем компонентам смеси.

Для газов $\chi = \varphi$, поэтому $M_{ср.}(\text{газа}) = \varphi_1 \cdot M_1 + \varphi_2 \cdot M_2 + \ldots$ по всем компонентам смеси.

Объемная и молярная доли измеряются в долях единицы. В ответах они даются, как правило, в процентах (%). Переход от процентов к долям единицы осуществляется делением на 100.

$$M_{ср.} = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 + \ldots \text{ (по всем компонентам смеси)}}{n_1 + n_2 + \ldots};$$

$$M_{ср.} = \frac{V_1 \cdot M_1 + V_2 \cdot M_2 + \ldots \text{ (по всем компонентам смеси)}}{V_1 + V_2 + \ldots}.$$

Полезно отметить, что средняя молярная масса газовой смеси всегда меньше молярной массы наиболее тяжелого газа в смеси,

но больше молярной массы наиболее легкого. Например, молярная масса воздуха, состоящего из кислорода ($M = 32$ г/моль) и азота ($M = 28$ г/моль), равна 29 г/моль.

Пример решения задачи

Пример. Какой объем при н.у. займет смесь, состоящая из 16 г метана, 42 г водорода и 42 г азота? Определите объемные доли каждого газа в смеси. Рассчитайте среднюю молярную массу данной смеси и ее плотность по аргону.

Решение: Количество вещества каждого газа в смеси:

$n(CH_4) = \frac{16}{16} = 1$ моль; $n(H_2) = \frac{42}{2} = 21$ моль;

$n(N_2) = \frac{42}{28} = 1{,}5$ моль;

n(газ. см.) $= 1 + 21 + 1{,}5 = 23{,}5$ моль;

$\boldsymbol{V}$**(газ. см.)** $= 23{,}5 \cdot 22{,}4 = 532$ л.

Объемные доли газов равны их молярным долям:

$\boldsymbol{\varphi(CH_4)} = \frac{1}{23{,}5} = 0{,}0425$ (4,25%);

$\boldsymbol{\varphi(H_2)} = \frac{21}{23{,}5} = 0{,}8936$ (89,36%);

$\boldsymbol{\varphi(N_2)} = \frac{1{,}5}{23{,}5} = 0{,}0638$ (6,38%);

$\boldsymbol{M_{ср.}}$**(газ. см.)** $= 16 \cdot 0{,}0425 + 2 \cdot 0{,}8936 + 28 \cdot 0{,}0638 = 4{,}25$ г/моль;

$\boldsymbol{D_{Ar}}$**(газ. см.)** $= \frac{4{,}25}{40} = 0{,}10625$.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Какой объем при н. у. займет смесь, состоящая из 1,7 моль углекислого газа, 2,39 моль азота и 6,38 моль хлора?
   Ответ. 234,53 л.
2. Определите массу смеси, состоящей из 11,2 л аммиака, 22,4 л азота и 44,8 л водорода при н. у., и объемные доли каждого газа в ней. Определите абсолютную плотность данной смеси и ее плотность по воздуху.
   Ответ. 40,5 г; 14,3, 28,6 и 57,1%; 0,52 г/л; 0,40.
3. Смешали 3 л азота (N_2) и 7 л оксида углерода(IV) (CO_2). Определите относительную плотность газовой смеси по водороду.
   Ответ. 19,6.
4. Рассчитайте молярную и объемную доли метана (CH_4) и водорода (H_2) в их смеси, если массовая доля метана в смеси равна 80%.
   Ответ. 33,3% и 66,7%.
5. Какие объемы этана (C_2H_6) и водорода необходимы для приготовления 20 л (н. у.) газовой смеси с плотностью по воздуху, равной 0,5?
   Ответ. 8,93 л и 11,07 л.
6. Смесь азота с кислородом объемом 31,36 л (н. у.) имеет плотность 1,3775 г/л. Определите массу смеси, объемные доли газов и плотность смеси по аргону.
   Ответ. 43,2 г; 28,57% и 71,43%; 0,7714.

7. Плотность газовой смеси, состоящей из аммиака и кислорода, равна 1,116 г/л (н. у.). Определите состав смеси в объемных и массовых долях.
   Ответ. 47% и 53%, 31,7% и 68,3% соответственно.
8. Определите среднюю молярную массу и объемные доли газов в смеси, состоящей из метана и этана, если массовая доля водорода как элемента в ней равна 22%.
   Ответ. 22,2 г/моль; 55,56% и 44,44%.
9. Смесь метана и пропана массой 1,5 г при н. у. занимает объем 1,12 л. Определите состав этой смеси в объемных долях и объем воздуха, необходимый для сжигания этой смеси, если объемная доля кислорода в воздухе равна 21%.
   Ответ. $\varphi(CH_4) = \varphi(C_3H_8) = 50\%$; 18,67 л.
10. Смесь метана и пропана массой 1,5 г при н. у. занимает объем 1,12 л. Определите состав этой смеси в объемных долях. Какой объем воздуха потребуется для сжигания смеси, если объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%?
    Ответ. $\varphi(CH_4) = \varphi(C_3H_8) = 50\%$; 18,67 л.
11. Сосуд трижды поочередно заполняли тремя различными газами и измеряли массу газов (832, 942 и 858 г соответственно). Плотность второго газа по третьему равна 2,45, а плотность третьего газа по водороду равна 14,5. Рассчитайте молярную массу первого газа.
    Ответ. 16 г/моль.

Глава 2

СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

2.1. Строение атома

Химические и во многом физические свойства простых веществ и химических соединений прежде всего определяются строением входящих в них атомов. В химических реакциях ядра атомов остаются без изменений, изменяется лишь строение электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между атомами.

Электрон — стабильная отрицательно заряженная элементарная частица. Вследствие своих малых размеров и массы он одновременно обладает свойствами и частицы, и электромагнитной волны.

Конкретную траекторию движения электрона и его положение в пространстве в определенный момент времени определить нельзя, можно лишь говорить о *вероятности его нахождения* в данной точке пространства. Поведение электронов в атомах описывают, опираясь на представления квантовой механики, требующей использования сложного математического аппарата.

Электроны в атоме могут обладать строго определенными значениями энергии, которые зависят от их удаленности от ядра. Электроны, обладающие близкими значениями энергии, образуют энергетические уровни, которые, в свою очередь, могут подразделяться на подуровни, а подуровни — на орбитали.

Атомная орбиталь (АО) — область пространства вблизи ядра атома, в которой вероятность пребывания данного электрона превышает 90%. Атомную орбиталь часто называют *квантовой ячейкой* и обозначают следующим образом: □.

Атомные орбитали также изображают в виде диффузных электронных облаков. Темные участки электронных облаков отвечают областям пространства с высокой плотностью вероятности обнаружения в них электрона, а светлые — зонам с низкой или нулевой электронной плотностью.

Граничная поверхность — часть электронной орбитали, в которой вероятность нахождения электрона (*электронная плотность*) имеет одинаковое максимальное значение.

распределение вероятности нахождения электрона ⇒ максимум вероятности нахождения электрона ⇒ граничная поверхность

Состояние каждого электрона в атоме обычно описывают с помощью четырех квантовых чисел: главного, орбитального, магнитного и спинового. Первые три характеризуют вероятное нахождение электрона в пространстве, а четвертое — собственный магнитный момент электрона, возникающий, как предполагают, в результате вращения электрона вокруг собственной оси.

1. *Главное квантовое число* (n) может принимать целые значения 1, 2, 3, ..., ∞ и определяет *энергетический уровень* электрона, показывает удаленность уровня от ядра и соответственно размер электронного облака.

2. *Орбитальное (или побочное) квантовое число* (l) может принимать целые значения в интервале от 0 до $n-1$ и характеризует геометрическую форму орбитали. Независимо от номера энергетического уровня, каждому значению орбитального квантового числа соответствует орбиталь особой формы. Набор орбиталей с одинаковыми значениями n и l называется подуровнем. Первый энергетический уровень ($n=1$) состоит из единственного подуровня ($l=0$), второй ($n=2$) — из двух подуровней ($l=0$ или 1) и т. д. *Число подуровней на уровне равно номеру энергетического уровня.*

Энергетические подуровни принято обозначать буквами латинского алфавита: $l=0$ — s-подуровень, $l=1$ — p-подуровень, $l=2$ — d-подуровень, $l=3$ — f-подуровень.

3. *Магнитное квантовое число* (m_l) может принимать целые значения в интервале от $-l$ до $+l$ и характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Это означает, что для каждой формы орбитали существует $2l+1$ энергетически равноценных ориентаций в пространстве.

Каждой атомной орбитали атома соответствует набор из трех квантовых чисел n, l и m_l.

Число возможных значений m_l для данного подуровня равно числу орбиталей на подуровне:

s	***p***	***d***	***f***
$m_l=0$	$m_l=-1,\ 0,\ 1$	$m_l=-2,-1,\ 0,\ 1,\ 2$	$m_l=-3,-2,-1,\ 0,\ 1,\ 2,\ 3$
□	□□□	□□□□□	□□□□□□□

Число орбиталей на энергетическом уровне равно n^2. Максимальное число электронов на энергетическом уровне равно $2n^2$.

4. *Спиновое квантовое число* (m_s) может принимать только одно из двух значений: $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$.

Атомная орбиталь может быть *вакантной* (не содержать электронов), содержать один *неспаренный* электрон или быть заполненной двумя электронами с противоположными (антипараллельными) спинами — *спаренными электронами*, или *электронной парой*:

□ — вакантная орбиталь ↑ — неспаренный e^- ↑↓ — спаренные e^-

Орбитали p-, d- и прочих электронных подуровней не обладают сферической симметрией и могут быть представлены в виде

электронных облаков *гантелевидной*, *четырехлопастной* или более сложных форм.

Ниже представлены граничные поверхности *s*-, *p*- и *d*-орбиталей:

$1s$

$2p_x$

$2p_y$

$2p_y$

$3d_{z_2}$

прочие $3d$-орбитали
(четыре возможные ориентации)

Заполнение атомных орбиталей электронами. Распределение электронов в атоме определяется тремя основными положениями: принципом запрета Паули, принципом наименьшей энергии и правилом мультиплетности Гунда.

Принцип запрета Паули: в атоме не может быть двух электронов в одинаковом квантовом состоянии, т. е. любые два электрона должны различаться значениями *хотя бы одного* из квантовых чисел.

Принцип наименьшей энергии: электроны в невозбужденном атоме располагаются по электронным уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия была минимальна.

Для большинства элементов потенциальные энергии электронных подуровней в атоме согласно правилам Клечковского соотносятся следующим образом:

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

Правила Клечковского:

1) в основном состоянии электрон занимает подуровень с наименьшим значением суммы $n + l$, а не с минимальным значением n;

2) если значения суммы квантовых чисел $n + l$ подуровней равны, то сначала заполняется подуровень с наименьшим значением n.

Правило мультиплетности Гунда: при данном значении l (т. е. в пределах одного подуровня) электроны распределяются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным. Другими словами, электроны *по возможности* располагаются по одному на свободных орбиталях равной энергии и лишь при отсутствии последних образуют электронные пары.

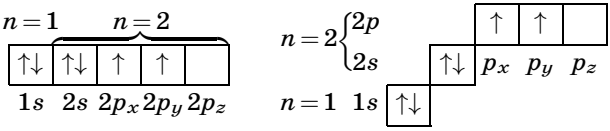
Электронная формула (конфигурация) атома элемента отображает распределение его электронов по уровням и подуровням, например:

${}_{6}\mathrm{C}\ \ 1s^2 2s^2 2p^2$;

${}_{11}\mathrm{Na}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ или $[\mathrm{Ne}]3s^1$;

${}_{24}\mathrm{Cr}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ или $[\mathrm{Ar}]4s^1 3d^5$.

Графическая электронная формула атома элемента отображает структуру электронной оболочки атома с распределением электронов по орбиталям с помощью квантовых ячеек. Различные варианты изображения графической электронной формулы атома углерода представлены ниже:



s-, p-, d- и f-Элементы. Все элементы разделяют на четыре электронных семейства в зависимости от очередности заполнения электронами их орбиталей.

У *s*-элементов последним заполняется *s*-подуровень *внешнего* энергетического уровня. У *p*-элементов последним заполняется *p*-подуровень *внешнего* энергетического уровня. У *d*-элементов последним заполняется *d*-подуровень *предвнешнего* энергетического уровня. У *f*-элементов последним заполняется *f*-подуровень *третьего снаружи* энергетического уровня.

Проскок (провал) электрона — отступление от общей для большинства элементов последовательности заполнения электронных подуровней. Объясняется выигрышем энергии при наличии в атоме наполовину или полностью заполненного подуровня (d^5, d^{10}). По этой причине в атомах некоторых элементов может наблюдаться преждевременное заполнение *d*-подуровня за счет проскока электрона с внешнего *s*-подуровня на предвнешний *d*-подуровень. Для ряда элементов закономерные проскоки приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Элемент	Валентная зона атома	
	теоретическая	практическая
Cu	$3d^9 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
Ag	$4d^9 5s^2$	$4d^{10} 5s^1$
Au	$5d^9 6s^2$	$5d^{10} 6s^1$
Cr	$3d^4 4s^2$	$3d^5 4s^1$
Mo	$4d^4 5s^2$	$4d^5 5s^1$
Pd	$4d^8 5s^2$	$4d^{10} 5s^0$

Изоэлектронные частицы — частицы (атомы и ионы), имеющие одинаковые электронные формулы. При потере электрона атом, превращаясь в катион, по своей электронной конфигурации становится схожим с атомом элемента, находящимся левее, и, наоборот, при присоединении электрона, превращаясь в анион, становится схожим по электронной конфигурации с атомом элемента, находящимся правее. Например, ионы Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+} и F^- имеют такую же электронную конфигурацию, как и у атома Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$.

Потенциал (энергия) ионизации (I) — энергия, которую необходимо затратить на отрыв электрона от атома. Способность атома

отдавать электроны характеризует ***металличность*** (металлические свойства) данного элемента. Чем меньше значение I, тем сильнее металлические свойства.

Сродство к электрону (E) — энергия, которая выделяется при присоединении одного электрона к атому. Способность атома принимать электроны характеризует ***неметалличность*** (неметаллические свойства) этого элемента. Чем больше значение E, тем сильнее выражены неметаллические свойства.

Важными экспериментальными характеристиками атомов являются также их магнитные свойства — диамагнетизм и парамагнетизм.

Диамагнитными называют частицы, которые не взаимодействуют с магнитным полем (не втягиваются в него), что связано с отсутствием у них собственного магнитного момента (у таких частиц нет неспаренных электронов).

Парамагнитными называют частицы, которые взаимодействуют с магнитным полем (втягиваются в него), что обусловлено наличием собственного магнитного момента (есть неспаренные электроны).

Ядерные реакции — реакции, в которых происходят изменения с ядрами атомов. Эти превращения изучает ядерная химия. Одно из ключевых понятий ядерной химии — ***нуклид***, означающее атомное ядро с определенным числом протонов и нейтронов. Внутри ядер протоны и нейтроны удерживаются огромными ядерными силами, во много раз превышающими электростатические взаимодействия. Масса ядра всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, его образующих:

$$\Delta m = Zm(p) + Nm(n) - m(\text{ядра}).$$

Эта часть массы, называемая ***дефектом массы***, превращается в ***энергию связи ядра***, величину которой можно рассчитать по уравнению Эйнштейна:

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

где c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Ядерные реакции делятся на самопроизвольные (радиоактивный распад) и искусственные. Среди всех видов радиоактивного распада наиболее распространены α-распад и β-распад.

При **α-*распаде*** ядро испускает α-частицу (ядро атома гелия ${}^4_2\text{He}$), массовое число при этом уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например:

$${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$$

В результате **β-*распада*** нейтрон в ядре превращается в протон, ядро испускает электрон (β-частицу) и антинейтрино: $n \rightarrow p + e^- + \upsilon$. При β-распаде массовое число нуклида не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1, например:

$${}^{234}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{234}_{91}\text{Pa} + {}^0_{-1}e$$

В реакциях радиоактивного распада не соблюдается закон сохранения массы, так как часть массы может превратиться в энергию, но всегда соблюдается закон сохранения энергии.

Скорость радиоактивного распада различна у разных нуклидов и не зависит от внешних условий, таких как температура и давление. Зависимость массы распадающегося вещества от времени определяется формулой:

$$m_t = m_0 e^{-kt},$$

где k — постоянная распада.

В реакциях радиоактивного распада в равные промежутки времени распадаются равные доли вещества.

Период полураспада $\tau_{1/2}$ — время, за которое распадается половина всего количества вещества. Он связан с постоянной распада формулой:

$$\tau_{1/2} = \frac{ln2}{k} = \frac{0{,}693}{k}.$$

Выделяют два основных типа ядерных реакций — деление и синтез. При ***делении*** тяжелые ядра расщепляются на более легкие, например под действием нейтронов:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{236}_{92}\mathrm{U} \rightarrow {}^{88}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{145}_{56}\mathrm{Ba} + 3{}^{1}_{0}n$$

При этом число нейтронов в системе резко возрастает. Эта реакция носит цепной характер и выделяет огромное количество энергии.

Ядерный синтез — реакция слияния легких нуклидов с образованием более тяжелых. В этих реакциях также выделяется большое количество энергии, например:

$$^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{1}_{0}n + 1{,}7 \cdot 10^{9} \text{ кДж/моль}.$$

Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звезд.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Сколько нейтронов, протонов и электронов содержится в атоме некоторого элемента, если его символ $^{52}_{24}$Э? Назовите элемент.
2. Напишите электронные формулы элементов под порядковыми номерами 7, 13, 16 и 35.
3. Впишите массовые числа (A), атомные номера (Z) и число нейтронов (N) для следующих изотопов:

Изотоп	A	Z	N	Изотоп	A	Z	N
$^{1}_{1}\mathrm{H}$				$^{27}_{13}\mathrm{Al}$			
$^{12}_{6}\mathrm{C}$				$^{28}_{14}\mathrm{Si}$			
$^{14}_{7}\mathrm{N}$				$^{31}_{15}\mathrm{P}$			
$^{16}_{8}\mathrm{O}$				$^{56}_{26}\mathrm{Fe}$			

4. Запишите электронные конфигурации атомов K, Mg, Cl, As, Si, Ce, Ag, Fe. К какому семейству (s-, p-, d- или f-) относится каждый из них?

5. Установите принадлежность перечисленных электронных конфигураций атомам конкретных элементов: а) $[Ne]3s^23p^1$; б) $[Ne]3s^23p^5$; в) $[Ar]3d^54s^2$; г) $[Ar]3d^{10}4s^1$. Укажите названия элементов и их положение в таблице Менделеева (период, группу, порядковый номер).
6. Электронные конфигурации каких ионов подобны электронной конфигурации атома аргона? Изобразите эту электронную конфигурацию.
7. Период полураспада некоторого радиоактивного нуклида равен 2 годам. За какое время распадется 75% ядер этого нуклида?
8. Нуклид какого элемента образуется при β-распаде изотопа $^{214}_{82}Pb$? Напишите уравнение этой ядерной реакции.
9. Нуклид какого элемента образуется при α-распаде изотопа $^{222}_{86}Rn$? Напишите уравнение этой ядерной реакции.

2.2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов

Вершиной достижений химии в XIX в. стали вывод Д. И. Менделеевым периодического закона и создание Периодической системы химических элементов. Его формулировка такова: свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины их атомных весов (масс).

Напомним, что к тому времени не было ничего известно о строении атома. Тем не менее Д. И. Менделееву удалось предсказать существование многих элементов, открытых позднее.

Современная формулировка периодического закона: свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда их ядер.

Графическим отображением периодического закона является Периодическая система химических элементов (таблица), состоящая из периодов и групп. Ее короткая форма наиболее полно отражает периодичность химических свойств элементов, в том числе характерных для них валентностей и степеней окисления.

Элементы, расположенные по возрастанию их порядковых номеров, образуют семь *периодов*.

Периоды — горизонтальные ряды элементов в Периодической системе, начинающиеся со щелочного металла (первый период — с водорода) и заканчивающиеся инертным газом. Номер периода соответствует числу энергетических уровней, на которых располагаются электроны в атоме. Первые три периода называют *малыми*, так как они содержат небольшое число элементов: первый период — два *s*-элемента — водород и гелий, второй и третий — по 8 элементов (2 *s*-элемента и 6 *p*-элементов). Последующие периоды называют *большими* (часто их делят на ряды — четные и нечетные). Четвертый и пятый периоды содержат по 18 элементов (2 *s*-элемента, 6 *p*-элементов и 10 *d*-элементов). Шестой и седьмой периоды вклю-

чают по 32 элемента (2 *s*-элемента, 6 *p*-элементов, 10 *d*-элементов и 14 *f*-элементов). *f*-Элементы выделяют в отдельные ряды. Эти ряды — *лантаноиды*, или *лантаниды* (от церия до лютеция), и *актиноиды*, или *актиниды* (от тория до лоуренсия), располагают за пределами основной таблицы. Из-за схожести химических свойств все эти элементы принято условно помещать в клетки, занимаемые соответственно лантаном и актинием.

Группа — вертикальный столбец в таблице Менделеева, их восемь. Они традиционно обозначаются римскими цифрами (от I до VIII). Каждая группа делится на две *подгруппы* — главную и побочную (A и B). Деление групп на подгруппы объясняется различием электронных конфигураций атомов составляющих их элементов. У элементов одной подгруппы строение внешнего энергетического уровня всегда одинаково. Исключением являются лишь некоторые *d*-элементы, у которых наблюдаются проскоки электронов (Cr, Mo, Pd). В **главные подгруппы** входят *s*- и *p*-элементы. Для них номер группы соответствует числу электронов на внешнем энергетическом уровне (исключение — водород и гелий). Побочные подгруппы содержат только элементы больших периодов (*d*-элементы).

Все элементы **побочных подгрупп** являются металлами, их возможная высшая положительная степень окисления увеличивается слева направо и часто совпадает с номером группы. Восстановительная способность и химическая активность элементов побочных подгрупп увеличиваются снизу вверх по группе.

Периодичность — это повторяемость химических и некоторых физических свойств простых веществ и их соединений при изменении порядковых номеров элементов. Она связана в первую очередь с повторяемостью электронного строения внешних электронных уровней, определяющих свойства элементов (табл. 2.2).

В периодической таблице можно проследить три основные периодичности: *вертикальную*, *горизонтальную* и *диагональную*.

Вертикальная периодичность заключается в повторяемости свойств простых веществ и соединений в вертикальных столбцах. Это основной вид периодичности, в соответствии с которым все элементы объединены в группы и подгруппы. Химические свойства простых веществ и соединений обычно рассматриваются на основе данного вида периодичности. Вертикальная периодичность проявляется и в таких физических свойствах атомов, как радиус и энергия ионизации.

Горизонтальная периодичность заключается в появлении максимальных и минимальных значений свойств простых веществ и соединений в пределах каждого периода.

Диагональная периодичность — это повторяемость свойств простых веществ и соединений по диагоналям Периодической системы. Она связана с возрастанием неметаллических свойств в периодах слева направо и в группах снизу вверх. Поэтому литий похож на магний, бериллий — на алюминий, бор — на кремний, углерод — на фосфор. Диагональную периодичность не следует понимать как абсолютное сходство свойств элементов. Однако свойства ионов Li^+ и Mg^{2+} очень близки, проявляясь, в частности, в малой растворимо-

Таблица 2.2

Периодическое изменение строения внешней электронной оболочки атомов элементов главных подгрупп

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
1	1 **H***)							2 **He**($1s^2$)
2	3 **Li**	4 **Be***)	5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**
3	11 **Na**	12 **Mg**	13 **Al***)	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**
4	19 **K**	20 **Ca**	31 **Ga***)	32 **Ge***)	33 **As**	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**
5	37 **Rb**	38 **Sr**	49 **In**	50 **Sn***)	51 **Sb***)	52 **Te***)	53 **I**	54 **Xe**
6	55 **Cs**	56 **Ba**	81 **Tl**	82 **Pb***)	83 **Bi***)	84 **Po***)	85 **At**	86 **Rn**
7	87 **Fr**	88 **Ra**	113 **Ns****)	114 **Fl****)	115 **Mc****)	116 **Lv****)	117 **Th****)	118 **Og****)

— Металлы, — неметаллы.

*) Элементы, оксиды которых проявляют амфотерные свойства.

**) Недавно полученные элементы, отнесение которых к металлам или неметаллам не имеет смысла из-за малого времени жизни изотопов.

сти их карбонатов и ортофосфатов. Бериллий и алюминий проявляют амфотерность своих оксидов и гидроксидов, бор и кремний образуют летучие, весьма химически активные молекулярные гидриды.

Металлы — химические элементы, проявляющие только восстановительные свойства и образующие простые вещества; в обычных условиях они обладают характерными «металлическими» свойствами: высокой тепло- и электропроводностью, пластичностью и др.

Неметаллы — химические элементы, образующие простые вещества, обладающие как окислительными, так и восстановительными свойствами и не проявляющие типичных металлических свойств. Неметаллы, как правило, имеют на внешнем энергетическом уровне большее число электронов и обладают большей электроотрицательностью по сравнению с металлами.

Металлы располагаются левее диагонали, проходящей от бора к астату, а неметаллы — правее.

Электроотрицательность (ЭО) — это способность атома притягивать к себе электроны других атомов. Широкое распространение получила шкала относительной электроотрицательности (ОЭО), составленная Полингом (табл. 2.3), в которой наиболее электроотрицательному атому фтора приписано значение, равное 4, а литию — равное 1.

Степень окисления — формальный заряд, который имел бы атом в молекуле, если бы все электронные пары, участвующие в образовании химических связей, были полностью смещены в сторону более электроотрицательных атомов. Степень окисления может выражаться как положительным, так и отрицательным числом, быть

Таблица 2.3

Относительные электроотрицательности элементов по Полингу

Период	Подгруппа						
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H 2,1						
2	Li 1,0	Be 1,6	B 2,1	C 2,6	N 3,0	O 3,4	F 4,0
3	Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
4	K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,2	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,8	Sn 2,0	Sb 2,1	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,8	Ba 0,9	Tl 2,0	Pb 2,3	Bi 2,0	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9					

целой или дробной. Для того чтобы отличать степень окисления от заряда иона, знак «+» или «−» для степени окисления ставят перед цифрой. Так, запись Mn^{2+} означает ион марганца, а Mn^{+7} — атом в соответствующей степени окисления.

Определение степени окисления элемента в соединении

Полезно руководствоваться данными ниже положениями и помнить, что крайний правый элемент в формуле соединения (за редким исключением) имеет отрицательную степень окисления.

- Для атомов элементов IA–VIIA подгрупп номер группы ($№_{гр}$) равен максимальной возможной положительной степени окисления (кроме O и F), а возможная низшая степень окисления равна $№_{гр} - 8$.
- Элементы подгрупп IA и IIA проявляют в соединениях степень окисления +1 и +2 соответственно.
- Металлы всегда имеют положительную степень окисления, минимальная степень окисления металлов равна нулю.
- Степень окисления фтора в сложных веществах всегда −1.
- Степень окисления водорода в сложных веществах обычно +1 (за исключением гидридов металлов, в которых она равна −1).
- Степень окисления кислорода в сложных веществах обычно равна −2 (за исключением соединений OF_2, O_2F_2 и H_2O_2, где она равна +2, +1 и −1 соответственно).
- Степень окисления любого атома углерода в *органическом соединении* равна алгебраической сумме числа всех его связей с атомами более электроотрицательных элементов (кислорода, галогенов, серы, азота), учитываемых со знаком «+», и числа его связей с атомами водорода, учитываемых со знаком «−», а все межуглеродные связи, независимо от их числа, не учитываются. Например, CH_4 (−4), $CH_3{-}CH_3$ (−3), $CHCl_3$ (+2), CH_2Cl_2 (0).

Таблица 2.4

Периодичность свойств атомов элементов главных подгрупп

Свойство	Увеличение в группах	Увеличение в периодах
Радиус атома	↓	←
Заряд атомного ядра	↓	→
Электроотрицательность	↑	→
Максимальная степень окисления	Без изменения	→
Окислительные свойства	↑	→
Восстановительные свойства	↓	←
Металлические свойства	↓	←
Неметаллические свойства	↑	→
Кислотные свойства оксидов	↑	→

Периодичность изменений в свойствах элементов и их соединений. Слева направо по периоду и снизу вверх по группе ослабляются металлические свойства элементов, увеличивается их электроотрицательность, для неметаллов уменьшаются температуры плавления и кипения (табл. 2.4). Окислительные свойства элементов усиливаются снизу вверх и слева направо, а восстановительные — в обратных направлениях. Инертные газы в химическом отношении занимают особое положение, так как имеют заполненный внешний электронный уровень. Они могут образовывать химические соединения только с очень электроотрицательными элементами, такими как фтор или кислород.

Периодические изменения прослеживаются и в соединениях элементов. Металлы с водородом могут образовывать ***гидриды*** — соединения, в которых степень окисления водорода — 1. Обычно это твердые вещества солеобразного строения, сильные восстановители. Неметаллы образуют с водородом *летучие соединения* $ЭН_x$, где $x = 8 - №$ группы (исключение гидриды бора). Многие водородные соединения неметаллов способны проявлять ***кислотные свойства*** (отщеплять ион H^+). Эти свойства усиливаются при переходе слева направо по периоду, что объясняется увеличением полярности связи водорода с неметаллом за счет увеличения электроотрицательности последнего (например H_2S — слабая кислота, а HCl — сильная кислота) и сверху вниз по группе из-за уменьшения эффективности связывания малой орбитали атома водорода с увеличивающейся орбиталью неметалла (HF — кислота средней силы, HCl — сильная кислота).

Водородные соединения неметаллов, в которых атом неметалла имеет неподеленную пару электронов, могут проявлять ***основные свойства*** (присоединять ион H^+). Такие свойства ослабляются слева направо по периоду и сверху вниз по группе. Например, аммиак — более сильное основание, чем вода. Аммиак основнее фосфина (PH_3), который образует устойчивые соли только с очень сильными кислотами.

Термическая устойчивость соединений водорода со всеми элементами уменьшается сверху вниз по группе.

Восстановительные свойства водородных соединений возрастают сверху вниз по группе, например HI — очень сильный восстановитель, более сильный, чем другие галогеноводороды.

Свойства оксидов элементов главных подгрупп внутри периода изменяются от осно́вных (Na_2O) через амфотерные (Al_2O_3) к кислотным (P_2O_5). Аналогичная тенденция наблюдается при переходе снизу вверх по группе (MgO — основный оксид, BeO — амфотерный; Al_2O_3 — амфотерный оксид, B_2O_3 — кислотный).

Свойства гидроксидов слева направо по периоду изменяются от щелочей (NaOH) через амфотерные гидроксиды ($Al(OH)_3$) к кислотам (H_3PO_4). Аналогичная тенденция наблюдается при переходе снизу вверх по группе.

Сила оснований увеличивается справа налево внутри периода ($Al(OH)_3$ — очень слабое основание, $Mg(OH)_2$ — слабое основание, NaOH — сильное основание) и сверху вниз по группе ($Ca(OH)_2$ — сильное основание).

Сила кислородсодержащих кислот увеличивается слева направо по периоду (H_2SiO_3 — слабая кислота, H_3PO_4 — кислота средней силы, H_2SO_4 — сильная кислота) и снизу вверх по группе (H_3AsO_4 — слабая кислота, HNO_3 — сильная кислота).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Запишите электронные конфигурации атомов элементов 2-го периода. Как изменяется электроотрицательность атомов этих элементов? Напишите формулы их соединений с водородом и их высших оксидов.
2. Сравните: а) атомные радиусы; б) электроотрицательности; в) металлические свойства; г) максимальные положительные степени окисления в ряду элементов:
   1) Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl; 2) Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.
   Напишите формулы их высших оксидов.
3. Определите степени окисления: а) хрома в $NaCrO_2$, Na_2CrO_4 и в ионе $Cr_2O_7^{2-}$; б) фосфора в ионах PH_4^+, PO_4^{3-}, PO_3^{3-}, $P_2O_7^{4-}$; в) углерода в CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ и CCl_4.
4. Напишите формулы бинарных соединений, состоящих из:
   а) Ca и P; б) Al и S; в) Al и C; г) Se и O.
5. Из ряда K, Ca, Sc, Sr, Zn выберите два элемента с наиболее схожими свойствами. Поясните ответ записью их электронных конфигураций.
6. Выберите верные утверждения:
   а) все *s*-элементы — активные металлы;
   б) атомы благородных газов имеют устойчивые электронные конфигурации;
   в) степень окисления элемента в соединении может быть равна нулю.
   Приведите примеры, подтверждающие или опровергающие эти утверждения.

Глава 3

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Для понимания и предсказания химических свойств веществ (их реакционной способности) необходимо иметь четкие представления о природе химической связи, электронном и пространственном строении молекул, распределении в них электронной плотности, наличии реакционных центров (табл. 3.1, 3.2).

Валентность (ковалентность) — способность атома образовывать определенное число ковалентных химических связей (общих электронных пар) с другими атомами.

Таблица 3.1

Валентности и степени окисления некоторых элементов 1, 2, 3 и 4-го периодов

Элемент	Валентность	Степень окисления	Примеры соединений
H	I	+1, −1	H_2O, NaH
Li		+1	LiCl
Be	II	+2	$BeCl_2$
B	III	+3	BCl_3
C	III, IV	от +4 до −4	CO_2, CO, CaC_2
N	II, III, IV	+5, +4, +3, +2, +1, −3	HNO_3, NO_2, NO, NH_3
O	I, II, III	−2, −1, +1, +2	H_2O, H_3O^+, OH^-, H_2O_2, OF_2
F	I	−1	HF
Na		+1	NaCl
Mg		+2	MgO
Al	III	+3	Al_2O_3
Si	IV	+4, −4	H_2SiO_3, Mg_2Si
P	III, V	+5, +3, −3	H_3PO_4, Na_3P
S	II, IV, VI	+6, +4, +2, −2	H_2SO_4, SO_2, H_2S
K		+1	KF
Ca		+2	$CaCl_2$
Ti	II, III, IV	+4, +3, +2	TiO_2
Cr	II, III, VI	+6, +3, +2	$H_2Cr_2O_7$, $CrCl_3$
Mn	II–VII	от +7 до +2	$KMnO_4$, $MnCl_2$
Fe	II, III, VI	+6, +3, +2	FeO_3, $FeCl_3$, FeS
Cu	I, II	+2, +1	CuO, Cu_2O
Zn	II	+2	$ZnSO_4$

Таблица 3.2

Типы гибридизации и строение молекул

Тип гибридизации	Соседи	Строение молекулы	Валентный угол	Примеры соединений
sp	Два атома	Линейная молекула	180°	**AB_2** $BeCl_2$, C_2H_2
sp^2	Три атома	Плоская тригональная молекула	120°	**AB_3** BCl_3, C_2H_4
sp^2	Два атома и неподеленная пара или неспаренный электрон	Плоская молекула	134°	**$:AB_2$**, **$\cdot AB_2$** NO_2
sp^3	Четыре атома	Тетраэдр	109,5°	**AB_4** CCl_4, NH_4^+
sp^3	Три атома и неподеленная пара	Тригональная пирамида	107,3° *)	**$:AB_3$** NH_3, H_3O^+
sp^3	Два атома и две неподеленные пары	Угловая молекула	104,5° **)	**$::AB_3$** H_2O

*) Уменьшение угла объясняется тем, что неподеленная электронная пара занимает больший объем свободного пространства, чем пары электронов, участвующих в образовании связей.

**) Еще большее уменьшение угла из-за наличия двух неподеленных пар электронов.

Валентные возможности атома определяются:

- числом неспаренных электронов в основном и возбужденных состояниях, способных участвовать в образовании ковалентных связей;
- наличием неподеленных пар электронов, способных участвовать в образовании связей по донорно-акцепторному механизму;
- наличием пустых (вакантных) орбиталей, способных принимать участие в образовании связей по донорно-акцепторному механизму.

Гибридизация атомных орбиталей — формальный прием, позволяющий объяснить пространственное строение и ряд химических свойств молекул многих веществ. Гибридизация заключается в смешивании нескольких атомных орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа гибридных орбиталей (для элементов 2-го периода — одинаковой формы и энергии), расположение которых в пространстве соответствует реальной геометрии молекулы.

Правило для определения типа гибридизации атома: сумма показателей степеней в выражении гибридизации равна числу соседей у этого атома (за соседа принимают и неподеленную пару электронов).

3.1. Химическая связь

Под термином ***химическая связь*** подразумевается совокупность сил, связывающих атомы, ионы или молекулы друг с другом в новые устойчивые образования — молекулы, сложные ионы, кристаллы, ассоциаты.

Различают следующие основные типы химических связей: ковалентная, ионная, металлическая и водородная (табл. 3.3).

Ковалентная связь — связь между атомами, возникающая за счет обобществления ими электронной пары в результате взаимодействия (перекрывания) атомных орбиталей и образования молекулярных орбиталей, охватывающих оба атома. Каждую ковалентную связь можно охарактеризовать направленностью, кратностью, энергией, длиной, полярностью и поляризуемостью связи.

Таблица 3.3

Особенности основных типов химических связей

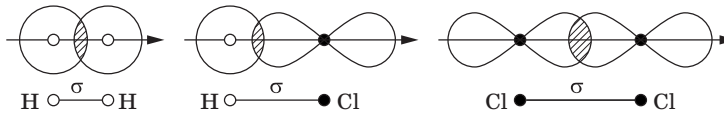
Название	Признаки общности и различия	Особенности
Ковалентная	Механизм образования пары электронов связи	Каждый атом отдает по одному электрону на образование связи (обменный)
		Один атом отдает пару электронов, другой предоставляет свободную орбиталь (донорно-акцепторный)
Неполярная	Расположение зоны перекрывания орбиталей относительно ядер атомов	Посредине между ядрами атомов
Полярная		Смещена к одному из атомов
Ионная		Практически полностью смещена к одному из атомов
σ-Связь	Расположение зоны перекрывания орбиталей относительно линии, соединяющей ядра	На линии, соединяющей ядра атомов
π-Связь		По обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов
Одинарная	Число σ- и π-связей	Одна σ-связь
Двойная		Одна σ- и одна π-связь
Тройная		Одна σ и две π-связи
Водородная	Наличие атома H, несущего частичный положительный заряд, и атомов N, O, F	Взаимодействие атома H, связанного с атомом N, O, F, с другим электроотрицательным атомом (N, O, F)

Энергия связи **($E_{св}$, *кДж/моль*)** — энергия, выделяющаяся при образовании химической связи, или энергия, необходимая для того, чтобы разъединить атомы и удалить их друг от друга на такое расстояние, на котором они не взаимодействуют. Энергия связи характеризует ее прочность. Например, для ковалентной связи $E_{св}$ изменяется в диапазоне от 200 до 1000 кДж/моль.

Длина связи — расстояние между ядрами взаимодействующих атомов. Ориентировочно оценить длину связи можно по величинам атомных или ионных радиусов. Обычно длина ковалентной связи составляет 0,1–0,2 нм. Зная длину связи между атомами в молекуле можно вычислить ковалентные радиусы атомов.

Образование ковалентной связи является результатом перекрывания валентных электронных облаков взаимодействующих атомов. Такое перекрывание возможно только при определенной взаимной ориентации электронных облаков. Иначе говоря, ковалентная связь обладает *направленностью*. Углы между связями называются ***валентными углами***.

Если перекрывание атомных орбиталей происходит вдоль линии, проходящей через центры атомов, то такая связь называется **σ-*связью* (*сигма-связью*)**.

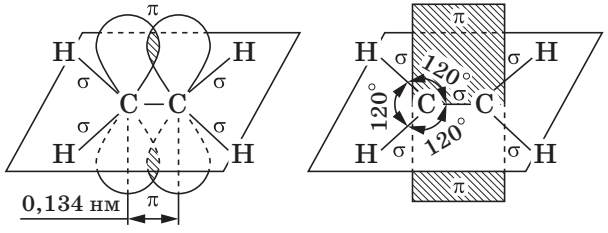


Образование σ-связи на примере молекул H_2, HCl, Cl_2. Область перекрывания показана штриховкой

Все σ-связи обладают осевой симметрией относительно межъядерной оси; фрагменты молекул могут вращаться вокруг межъядерной оси без нарушения степени перекрывания атомных орбиталей, образующих σ-связи. Совокупность направленных, строго ориентированных в пространстве σ-связей создает структуру химической частицы.

Число σ-связей в молекуле равно числу атомов минус единица (в нециклических молекулах) или числу атомов (в циклических).

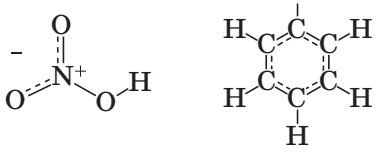
Дополнительное перекрывание *p*-атомных орбиталей, перпендикулярных оси σ-связи, приводит к образованию **π-*связи* (*пи-связи*)**. При этом между атомами возникают *кратные связи*.



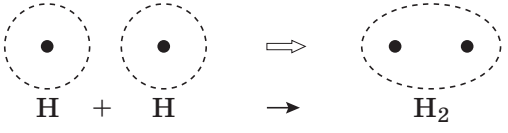
Образование δ-связи

Помимо σ- и π-связей возможно образование еще одного вида связи — **δ-*связи* (*дельта-связи*)**. Обычно такая связь реализуется после образования атомами σ- и π-связей при наличии у атомов *d*- и *f*-орбиталей путем перекрывания их «лепестков» сразу в четырех местах.

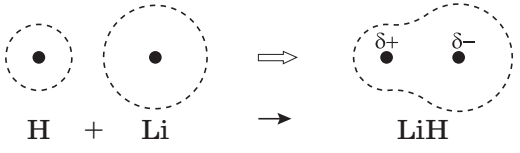
Кратность связи характеризуется числом электронных пар, принимающих участие в образовании связи между двумя атомами. Связи могут быть одинарными (σ-связь), двойными (σ-связь и π-связь) и тройными (σ-связь и две π-связи). В некоторых случаях происходит образование ***делокализованных*** ковалентных связей, кратность которых не может быть выражена целым числом, как, например, в молекуле азотной кислоты или бензола.



Если ковалентная связь образована атомами с одинаковой электроотрицательностью, то электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам. Такая связь называется ***неполярной***:



Если ковалентная связь образована атомами, различающимися своей электроотрицательностью, то пара электронов связи смещена в сторону атома с большей электроотрицательностью. Такая связь называется ***полярной***:

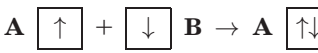


Поляризуемость связи — способность электронной плотности связи смещаться под воздействием внешнего электромагнитного поля. Чем больше радиус атомов, образующих ковалентную связь, тем больше ее поляризуемость. π-Связи поляризуются легче, чем σ-связи.

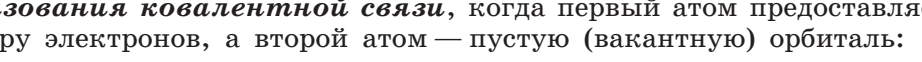
В методе валентных связей (МВС) различают три механизма образования ковалентной связи — обменный, донорно-акцепторный и дативный.

При ***обменном механизме образования ковалентной связи*** осуществляется перекрывание двух атомных орбиталей, каждая из

которых занята одним электроном. Таким образом, для образования электронной пары каждый из связываемых атомов выделяет по одному электрону, как бы обмениваясь ими:



Гораздо чаще реализуется ***донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи***, когда первый атом предоставляет пару электронов, а второй атом — пустую (вакантную) орбиталь:



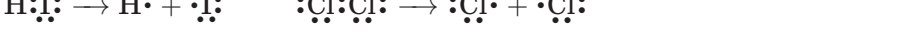
Свойства связи не зависят от того, по какому из этих двух механизмов она образовалась.

Атомы, внешняя оболочка которых состоит только из *s*- или *p*-электронов, могут быть либо донорами, либо акцепторами неподеленной пары электронов.

Атомы, у которых внешняя оболочка включает *d*-орбитали, могут выступать в роли и донора, и акцептора электронной пары. В этом случае рассматривается ***дативный механизм образования связи***. Примером может служить взаимодействие двух атомов хлора. Два атома хлора в молекуле Cl_2 образуют ковалентную связь по обменному механизму, объединяя свои неспаренные 3*p*-электроны. Кроме того, происходит перекрывание 3*p*-орбитали атома Cl(1), на которой находится пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl(2), а также перекрывание 3*p*-орбитали атома Cl(2), на которой находится пара электронов, и вакантной 3*d*-орбитали атома Cl(1). Действие дативного механизма приводит к увеличению прочности связи, поэтому молекула Cl_2 является более прочной, чем молекула F_2, в которой связь образуется только по обменному механизму.

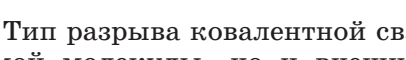
Различают два пути разрыва ковалентной связи: гомолитический и гетеролитический.

При ***гомолитическом типе разрыва связи*** (*гомолизе*) каждый из атомов забирает себе один из электронов связи, превращаясь в *свободный радикал* (частицу с неспаренным электроном). Такой разрыв связи характерен, как правило, для неполярных или малополярных связей и требует значительной затраты энергии. Поэтому он обычно осуществляется под действием облучения квантами достаточно высокой энергии, высокой температуры или высокоактивных частиц:

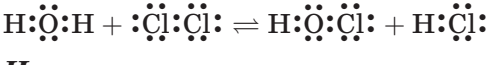


При ***гетеролитическом типе разрыва связи*** один из атомов забирает себе пару электронов связи, образуя анион или нейтральную молекулу, другой теряет электроны, образуя катион или нейтральную молекулу. Такой разрыв, как правило, наблюдается в полярных ковалентных связях.

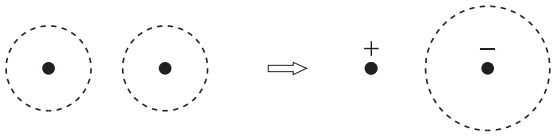
Гетеролитический разрыв связи характерен для процессов ионизации полярных молекул и обменных реакций в водных растворах, например:



Тип разрыва ковалентной связи определяется не только строением самой молекулы, но и внешними условиями. Так, под действием ультрафиолетового излучения молекулы хлора в газовой фазе или неполярных растворителях относительно легко диссоциируют на отдельные атомы, тогда как в водных растворах для них характерны реакции диспропорционирования по ***гетеролитическому механизму***:



Ионная связь — связь, возникающая за счет электростатического притяжения между ионами. Ионная связь — это предельный случай ковалентной полярной связи. Она образуется между атомами, значительно различающимися по электроотрицательности (как правило, превышающей значение 1,8 по шкале ОЭО Полинга):



Идеальной ионной связи практически не существует. Даже в тех соединениях, которые обычно относят к ионным, не происходит полного перехода электронов от одного атома к другому. Электроны частично остаются в общем пользовании. Так, связь во фториде лития на 80% ионная, а на 20% ковалентная, так что правильнее говорить о *степени ионности* ковалентной связи.

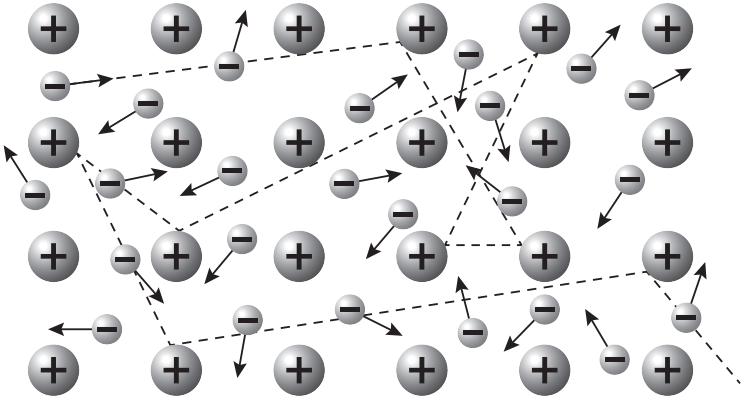
Межмолекулярное взаимодействие **(*силы Ван-дер-Ваальса*)** — слабое притяжение между молекулами ($E < 20$ кДж/моль), не связанное с передачей электронов и приводящее к образованию непрочных ассоциатов с участием молекул. Это может быть взаимодействием между ионами и полярными молекулами (ион-дипольное взаимодействие), между полярными молекулами (диполь-дипольное), полярными и неполярными молекулами (индукционное), а также неполярными молекулами за счет наведенных диполей (дисперсионное). Межмолекулярные взаимодействия, как и водородные связи, определяют формирование пространственной структуры биологических макромолекул.

Водородная связь — особый тип меж- и внутримолекулярных взаимодействий: слабая химическая связь, возникающая между атомами водорода, ковалентно связанными с атомами элементов с высокой относительной электроотрицательностью (N, O, F), с другими

атомами с достаточно высокой относительной электроотрицательностью, обладающими неподеленной парой электронов (N, O, F).

Относительно низкая энергия водородной связи позволяет ей легко разрушаться и восстанавливаться при обычных условиях, что особенно важно в биологических системах.

Металлическая связь — химическая связь в металлах, осуществляемая за счет валентных электронов. Энергия металлической связи в 3–4 раза меньше энергии ковалентной связи. Атомы металлов имеют избыток свободных валентных орбиталей по отношению к числу валентных электронов. При сближении таких атомов электроны приобретают способность относительно свободно перемещаться между ядрами именно благодаря высокой концентрации свободных орбиталей. В результате этого в решетке металлов возникает так называемый *электронный газ*, состоящий из электронов, непрерывно перемещающихся между положительными ионами, притягивая их и обеспечивая стабильность решетки.



Металлический тип связи

Свободно перемещающиеся электроны обусловливают высокую тепло- и электропроводность металлов. У *d*-металлов часть валентных электронов оказывается локализованной, образуя направленные ковалентные связи между атомами. Поскольку ковалентная связь прочнее металлической, температуры плавления и кипения *d*-металлов гораздо более высокие по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами. Вещества с металлической связью часто сочетают прочность с пластичностью, так как при смещении атомов относительно друг друга не происходит разрыва связей.

Металлическая связь характерна для металлов только в твердом или жидком состоянии. В газообразном состоянии металлы существуют в виде отдельных одно- или двухатомных молекул с ковалентными связями (Na_2, K_2).

3.2. Строение твердых тел

Различают аморфные и кристаллические твердые вещества.

В ***аморфных веществах*** отсутствует строгий порядок расположения атомов и молекул. Они *изотропны*, т. е. их физические свойства одинаковы по всем направлениям; такие вещества не имеют четкой температуры плавления. Аморфное строение имеют стеклообразные материалы, а также некоторые осадки, например свежеосажденный гидроксид алюминия.

В ***кристаллических веществах*** имеется строгий порядок расположения атомов или молекул во всем объеме кристалла (***кристаллическая решетка***). Кристаллы *анизотропны*, т. е. их физические свойства (электропроводность, механическая прочность, скорость растворения и т. д.) неодинаковы по разным направлениям. Кристаллические вещества имеют определенную температуру плавления.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных или неполярных), называются *молекулярными*. Молекулы в таких кристаллических решетках соединены между собой сравнительно слабыми водородными, межмолекулярными или электростатическими силами, поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления. Они не проводят электрический ток и обладают высокой летучестью. Молекулярные решетки образуют инертные газы, вода, галогены, большинство органических веществ.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называют *атомными*. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примеры веществ с атомной кристаллической решеткой: алмаз, графит, бор, кремний, оксид алюминия, нитрид бора, некоторые соединения с углеродом и кремнием: SiO_2 (кремнезем), SiC (карборунд), B_4C. Все они имеют высокую температуру плавления, нерастворимы в жидкостях, обладают высокой прочностью, твердостью.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются *ионными*. Их образуют вещества с ионной связью. Вещества с ионной кристаллической решеткой обладают высокой твердостью, хрупкостью, являются тугоплавкими и малолетучими. Они легко растворяются в полярных жидкостях. Ионные кристаллические решетки образуют многие соли, оксиды, основания.

Кристаллическая решетка, состоящая из атомов и ионов металлов, соединенных металлической связью, называется *металлической*. Металлическая решетка, как правило, весьма прочная. Этим объясняются свойственные большинству металлов твердость, малая летучесть, высокие температуры плавления и кипения. Она же обусловливает такие характерные свойства металлов, как электро- и теплопроводность, блеск, ковкость, пластичность, непрозрачность. Металлической кристаллической решеткой обладают чистые металлы и сплавы.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите по три формулы соединений: а) с ионной; б) с ковалентной полярной; в) с ковалентной неполярной связью.
2. Определите тип химической связи в следующих веществах: H_2, HCl, KCl, KNO_3, CO, SO_2.
3. Определите, в каких соединениях связь более полярна: а) H_2S или H_2O; б) HF или HBr; в) CH_4 или NH_3.
4. Определите, имеется ли кратная связь в следующих молекулах: CH_4, C_2H_4, C_2H_6, CO_2, N_2.

   Укажите число σ- и π-связей в каждой молекуле.
5. Определите тип гибридизации атомов C, N, B и S в следующих молекулах или частицах: CF_4, NH_4^+, H_2S, BF_3. Изобразите их пространственное строение.
6. Опишите механизм образования связей N—H и O—H в следующих реакциях:

   $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

   $H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$

   Может ли молекула метана (CH_4) вступать в аналогичную реакцию? Ответ аргументируйте.

Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическими реакциями называют процессы, в результате которых одни вещества превращаются в другие посредством разрушения старых химических связей и возникновения новых.

Происходящие при этом изменения записывают при помощи *уравнений химических реакций*.

Коэффициенты в уравнении перед формулами участников реакции называют *стехиометрическими коэффициентами*. Они показывают соотношение количеств веществ, вступающих в химическую реакцию, и образующихся продуктов.

В зависимости от числа и типа участников химической реакции (исходных веществ и продуктов реакции) в неорганической химии принята следующая классификация:

реакция соединения — реакция, в которой два или более простых или сложных вещества соединяются с образованием одного вещества;

реакция разложения — реакция, в которой из одного вещества образуется несколько веществ;

реакция замещения — реакция между простым и сложным веществами, в которой атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов сложного вещества, при этом образуются новое простое и новое сложное вещества;

реакция обмена — реакция между сложными веществами, в которой эти вещества обмениваются своими составными частями.

Кроме этого, химические реакции можно классифицировать по другим признакам (табл. 4.1).

Окислительно-восстановительная реакция — реакция, в которой происходит перенос электронов. Вещество, которое принимает электроны, называется *окислителем*. Вещество, которое отдает электроны, называется *восстановителем*.

Гомогенная реакция — реакция, протекающая в объеме одной фазы, т. е. реакция, в которой все исходные вещества являются газами или находятся в растворе.

Гетерогенная реакция — реакция, протекающая на границе раздела фаз, например твердое тело—газ, твердое тело—жидкость, газ—жидкость, две несмешивающиеся жидкости, два твердых вещества.

В результате ***экзотермической реакции*** теплота (Q) выделяется в окружающую среду. В ***эндотермической реакции*** теплота поглощается из окружающей среды.

Тепловой эффект (энтальпия) реакции (Q или ΔH) — энергия, выделяющаяся или поглощающаяся в ходе реакции в виде теплоты при заданных условиях (температуре, давлении, количествах реагирующих веществ). $\Delta H = -Q$.

Таблица 4.1

Типы неорганических реакций, классифицируемых по разным признакам

Признак	Реакция	Пример
Число и состав исходных веществ и продуктов	Соединения	$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$
	Разложения	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$
	Замещения	$Cl_2 + 2KBr \rightarrow 2KCl + Br_2$
	Обмена	$AgF + NaI \rightarrow AgI\downarrow + NaF$
Степень окисления элементов	Окислительно-восстановительная	$2Al + 3S \rightarrow Al_2S_3$
	Без изменения степеней окисления	$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
Тепловой эффект реакции	Экзотермическая	$C_{(тв)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)}$; $\Delta H < 0$
	Эндотермическая	$N_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{(г)}$; $\Delta H > 0$
Равновесие между исходными веществами и продуктами	Обратимая	$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$
	Необратимая	$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2\uparrow$
Наличие катализатора	Каталитическая	$2SO_2 + O_2 \overset{V_2O_5}{\rightleftarrows} 2SO_3$
	Некаталитическая	$S + O_2 \rightarrow SO_2$
Число фаз	Гомогенная	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$
	Гетерогенная	$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$

Термохимическое уравнение — уравнение, в котором указываются тепловой эффект реакции и агрегатное состояние вещества: (тв) — твердое вещество; (г) — газ; (ж) — жидкость. Между левой и правой частями такого уравнения, в отличие от остальных уравнений, **обязательно** ставится знак равенства.

Реакция нейтрализации и большинство реакций соединения являются экзотермическими. Исключения: $H_{2\,(г)} + I_{2\,(г)} = 2HI_{(г)} - Q$ и $N_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} = 2NO_{(г)} - Q$. Реакции разложения, как правило, эндотермические, но и среди них есть исключения, например $(NH_4)_2Cr_2O_{7\,(тв)} = N_{2\,(г)} + Cr_2O_{3\,(тв)} + 4H_2O + Q$.

Теплотой (энтальпией) образования вещества **($Q_{обр.}$ или $\Delta H_{обр.}$)** называют теплоту, выделяющуюся или поглощающуюся при образовании 1 моль вещества из простых веществ, например:

$2C_{(графит)} + 3H_{2\,(г)} + 0{,}5O_{2\,(г)} \rightarrow C_2H_5OH_{(ж)} + 278$ кДж.

$Q_{обр.}(C_2H_5OH) = 278$ кДж/моль или

$\Delta H_{обр.}(C_2H_5OH) = -278$ кДж/моль.

Энтальпия образования простого вещества равна нулю.

Теплотой (энтальпией) сгорания вещества **($Q_{сгор.}$ или $\Delta H_{сгор.}$)** называют теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 моль вещества, например:

$C_3H_{6\,(г)} + 4{,}5O_{2\,(г)} \rightarrow 3CO_{2\,(г)} + 3H_2O_{(г)} + 2063$ кДж

$Q_{сгор.}(C_3H_6) = 2063$ кДж/моль или

$\Delta H_{сгор.}(C_3H_6) = -2063$ кДж/моль.

Энтальпии сгорания H_2O и CO_2 равны нулю.

Закон Гесса: тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути ее протекания.

Следствия из закона Гесса

1. Суммарный тепловой эффект многостадийного процесса равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий, например:

$C_{(тв)} + 0{,}5O_{2\,(г)} = CO_{(г)} + Q_1$; $\quad CO_{(г)} + 0{,}5O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + Q_2$;

$C_{(тв)} + O_{2\,(г)} = CO_{2\,(г)} + Q_3$; $\quad Q_3 = Q_1 + Q_2$.

2. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты, например:

$3CuO_{(тв)} + 2NH_{3\,(г)} = 3Cu_{(тв)} + 3H_2O_{(ж)} + Q$;

$Q = 3 \cdot Q_{обр.}(H_2O) - (3 \cdot Q_{обр.}(CuO) + 2 \cdot Q_{обр.}(NH_3))$.

3. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ, умноженных на соответствующие коэффициенты в уравнении реакции, и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на соответствующие коэффициенты, например:

$2C_2H_5OH_{(ж)} = C_2H_5OC_2H_{5\,(ж)} + H_2O_{(ж)} + Q$;

$Q = 2 \cdot Q_{сгор.}(C_2H_5OH) - Q_{сгор.}(C_2H_5OC_2H_5)$.

Примеры решения задач

Пример 1. При сгорании 7,75 г фосфора в избытке кислорода выделилось 188 кДж теплоты. Определите теплоту образования оксида фосфора(V) и теплоту сгорания фосфора.

Решение:

1. Записываем термохимическое уравнение реакции, рассчитываем количество вещества сгоревшего фосфора и количество вещества образовавшегося оксида фосфора(V):

$2P_{(тв)} + 2{,}5O_{2\,(г)} = P_2O_{5\,(тв)} + Q_{обр.}(P_2O_5)$;

$n(P) = \frac{7{,}75}{31} = 0{,}25$ моль;

$n(P_2O_5) = \frac{n(P)}{2} = \frac{0{,}25}{2} = 0{,}125$ моль.

2. Определяем теплоту сгорания фосфора и теплоту образования оксида фосфора(V):

$$\boldsymbol{Q_{\text{сгор.}}(\text{P})} = \frac{Q}{n(\text{P})} = \frac{188}{0{,}25} = 752 \text{ кДж/моль};$$

$$\boldsymbol{Q_{\text{обр.}}(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{Q}{n(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{188}{0{,}125} = 1504 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. При взаимодействии 31 г фосфора с хлором выделилось 400 кДж теплоты и образовалась смесь хлоридов фосфора(III) и (V). Определите объем прореагировавшего хлора (н. у.), если теплоты образования хлорида фосфора(III) и хлорида фосфора(V) равны 318 и 455 кДж/моль соответственно.

Решение:

1. Записываем термохимические уравнения реакций и рассчитываем количество вещества фосфора, вступившего в реакции:

$$\text{P}_{(\text{тв})} + 1{,}5\text{Cl}_{2\,(\text{г})} = \text{PCl}_{3\,(\text{ж})} + 318 \text{ кДж};$$

$$\text{P}_{(\text{тв})} + 2{,}5\text{Cl}_{2\,(\text{г})} = \text{PCl}_{5\,(\text{тв})} + 455 \text{ кДж};$$

$$n(\text{P}) = \frac{31}{31} = 1 \text{ моль}.$$

2. Обозначим количество вещества фосфора, вступившего в первую реакцию, за x моль и количество вещества фосфора, вступившего во вторую реакцию, за y моль. Составим систему уравнений и решим ее:

$$\begin{array}{l} x + y = 1 \\ 318x + 455y = 400 \end{array} \left| \cdot 455 \right| \begin{array}{l} 455x + 455y = 455 \\ 318x + 455y = 400 \end{array} \left| \begin{array}{c} 137x = 55 \\ x = 0{,}401 \end{array} \right| \begin{array}{l} y = 1 - 0{,}401; \\ y = 0{,}599. \end{array}$$

3. Рассчитываем количество вещества хлора, вступившего в обе реакции, и определяем его объем:

$$n(\text{Cl}_2) = 1{,}5x + 2{,}5y = 0{,}401 \cdot 1{,}5 + 0{,}599 \cdot 2{,}5 = 2{,}1 \text{ моль};$$

$$\boldsymbol{V(\text{Cl}_2)} = 2{,}1 \cdot 22{,}4 = 47 \text{ л}.$$

Пример 3. При сгорании некоторого количества газообразного углеводорода образовалось 4,48 л оксида углерода(IV) (н. у.), 3,6 г воды и выделилось 137,5 кДж теплоты. Определите теплоту сгорания углеводорода, если известно, что его плотность по воздуху равна 1,448.

Решение:

1. Определяем простейшую формулу сгоревшего углеводорода C_xH_y:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{4{,}48}{22{,}4} = 0{,}2 \text{ моль}; \; n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3{,}6}{18} = 0{,}2 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}) = 0{,}2 \text{ моль}; \; n(\text{H}) = 0{,}2 \cdot 2 = 0{,}4 \text{ моль};$$

$x : y = 0{,}2 : 0{,}4 = 1 : 2$. Простейшая формула углеводорода: CH_2.

2. Рассчитываем молярную массу и определяем молекулярную формулу углеводорода:

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{возд.}} \cdot 29 = 1{,}448 \cdot 29 = 42 \text{ г/моль}.$$

Так как $M(\text{CH}_2) = 14$ г/моль, а молекулярная формула углеводорода — $(\text{CH}_2)_n$, то

$$n = \frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{фрагмента } \text{CH}_2)} = \frac{42}{14} = 3.$$

Исходный углеводород: $(\text{CH}_2)_3$, или C_3H_6.

3. Записываем термохимическое уравнение реакции горения углеводорода и определяем теплоту сгорания:

$C_3H_{6\,(г)} + 4{,}5O_{2\,(г)} = 3CO_{2\,(г)} + 3H_2O_{(ж)} + Q_{сгор.}(C_3H_6)$;

$n(C_3H_6) = \frac{n(CO_2)}{3} = \frac{0{,}2}{3} = 0{,}0667$ моль;

$Q_{сгор.}(C_3H_6) = \frac{Q}{n(C_2H_6)} = \frac{137{,}5}{0{,}0667} = 2061$ кДж/моль.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Отнесите следующие химические реакции к соответствующему типу (соединения, разложения, замещения, обмена):

   а) $NH_3 + HCl \to NH_4Cl$ б) $AgNO_3 + HCl \to AgCl\downarrow + HNO_3$

   в) $2NaNO_3 \to 2NaNO_2 + O_2\uparrow$ г) $Zn + FeSO_4 \to ZnSO_4 + Fe\downarrow$

   Укажите окислительно-восстановительные реакции.
2. Определите тип реакции по ее тепловому эффекту (экзотермическая или эндотермическая):

   а) $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$; $\Delta H^\circ > 0$ б) $C_{(тв)} + H_2O_{(г)} \to CO_{(г)} + H_{2\,(г)} - 131$ кДж

   в) $S + O_2 \to SO_2$; $\Delta H^\circ < 0$ г) $N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NH_3 + 92$ кДж

   Укажите обратимые и необратимые реакции.
3. Классифицируйте следующие химические реакции по всем возможным признакам:

   а) $H_2SO_4 + 2KOH \to K_2SO_4 + 2H_2O + Q$

   б) $2NO_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} - Q$

   в) $2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2SO_{3\,(г)} + Q$

   г) $CaCO_{3\,(тв)} \rightleftarrows CaO_{(тв)} + CO_{2\,(г)} - 1200$ кДж
4. В следующих химических реакциях найдите элементы, которые меняют степени окисления:

   а) $2Al + 6HCl \to 2AlCl_3 + 3H_2$

   б) $Cu + 2FeCl_3 \to CuCl_2 + 2FeCl_2$

   в) $2Ag + 2H_2SO_4 \to Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$

   г) $4Mg + 10HNO_3 \to 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

   д) $8KMnO_4 + 5H_2S + 7H_2SO_4 \to 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 12H_2O$
5. Энтальпии образования ($\Delta H_{обр.}$) фосфата натрия (Na_3PO_4) и хлорбензола (C_6H_5Cl) равны -1925 и 10,7 кДж/моль соответственно. Напишите термохимические уравнения соответствующих химических реакций.
6. Сравните (без расчета) теплоту образования P_2O_5 и теплоту сгорания фосфора.

   Ответ. $\Delta H_{обр.}(P_2O_5) = 2\Delta H_{сгор.}(P)$.
7. Энтальпия сгорания ($\Delta H_{сгор.}$) ацетона (C_3H_6O) равна -1832 кДж/моль. Напишите термохимическое уравнение реакции.
8. При образовании 3,4 г аммиака выделяется 9,8 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию образования NH_3 и напишите термохимическое уравнение соответствующей химической реакции.

   Ответ. $\Delta H_{обр.}(NH_3) = -49$ кДж/моль.
9. При сгорании 3,25 г цинка выделяется 174 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию сгорания цинка и напишите термохимическое уравнение соответствующей реакции.

   Ответ. $\Delta H_{сгор.}(Zn) = -3480$ кДж/моль.

10. Теплота образования сульфида цинка равна 201 кДж/моль. Какое количество теплоты выделится при взаимодействии 2,6 г цинка с избытком серы? Приведите термохимическое уравнение реакции.
Ответ. $Q = 8{,}04$ кДж.
11. На разложение оксида ртути(II) массой 8,68 г затрачено 3,64 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции и определите энтальпию разложения оксида ртути(II).
Ответ. $\Delta H_{\text{разл.}}(\text{HgO}) = 91$ кДж/моль.
12. Напишите термохимическое уравнение реакции нейтрализации гидроксида натрия хлороводородной кислотой, если известно, что при нейтрализации 0,1 моль гидроксида натрия выделяется 5,6 кДж теплоты.
Ответ. $\Delta H_{\text{нейтр.}} = -56$ кДж/моль.
13. При окислении 10,8 г алюминия выделилось 335,2 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию образования оксида алюминия и энтальпию сгорания алюминия.
Ответ. $\Delta H_{\text{обр.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676$ кДж/моль,
$\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{Al}) = -838$ кДж/моль.
14. При сгорании 11,2 л (н. у.) ацетилена выделилось 650 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию сгорания C_2H_2. Приведите термохимическое уравнение реакции.
Ответ. $\Delta H_{\text{сгор.}}(\text{C}_2\text{H}_2) = -1300$ кДж/моль.
15. При сжигании некоторого количества смеси серы с фосфором выделилось 315 кДж теплоты. На полную нейтрализацию раствора продуктов сгорания в воде потребовалось 246 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 20% и плотностью 1,22 г/мл. Определите массовые доли веществ в исходной смеси, если известно, что теплоты образования оксида фосфора(V) и оксида серы(IV) равны 1507 и 297 кДж/моль соответственно.
Ответ. $\omega(\text{S}) = 50{,}8\%$, $\omega(\text{P}) = 49{,}2\%$.
16. При сжигании 5,6 л (н. у.) смеси метана и этана выделилось 323 кДж теплоты. Полученный углекислый газ пропустили через 130 г 20%-го раствора NaOH. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе, если теплоты сгорания метана и этана равны 890 и 1560 кДж/моль соответственно.
Ответ. 8,54% NaHCO_3, 17,95% Na_2CO_3.
17. В результате сжигания 100 г смеси метана и ацетилена в стандартных условиях выделилось 5270 кДж теплоты. Определите относительную плотность исходной газовой смеси по водороду, если стандартные энтальпии $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{CH}_4)$ и $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}}(\text{C}_4\text{H}_2)$ равны -890 и -1300 кДж/моль соответственно.
Ответ. $D_{\text{H}_2}(\text{газ. см.}) = 10$.
18. На полное разложение некоторой массы карбоната кальция было затрачено 9 кДж теплоты. Полученный углекислый газ пропустили через 100 г раствора гидроксида кальция с массовой долей щелочи 2,22%. Определите, сколько теплоты потребуется на разложение выпавшего осадка, если теплота разложения карбоната кальция равна 180 кДж/моль.
Ответ. $Q = 1{,}8$ кДж.

Глава 5

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Раздел химии, посвященный изучению скоростей химических реакций, называется ***химической кинетикой***. Предметом химической кинетики является определение скорости процесса и изучение всех факторов, влияющих на эту скорость, что помогает выяснению механизма процесса.

Различают простые и сложные химические реакции. ***Простые реакции*** протекают в одну стадию. ***Сложные реакции*** проходят в несколько стадий, среди них выделяют последовательные, параллельные, последовательно-параллельные, циклические и др.

Общая скорость сложной реакции обычно определяется скоростью самой медленной стадии.

Молекулярность реакции — число, показывающее, сколько частиц одновременно участвует в элементарной стадии реакции. Реакции бывают: мономолекулярными, бимолекулярными и тримолекулярными.

В *мономолекулярной* реакции принимает участие только одна частица — она распадается на несколько или превращается в другую:

$$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$$

Бимолекулярные реакции проходят при столкновении двух частиц:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4$$

Тримолекулярные реакции встречаются очень редко и только между газообразными веществами, так как вероятность одновременного столкновения трех частиц весьма мала:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

Гомогенные реакции протекают во всем объеме реакционной массы (в газах или растворе), ***гетерогенные*** протекают на границе раздела фаз (газ — твердое вещество, газ — жидкость, жидкость — твердое вещество, две несмешивающиеся жидкости, два твердых вещества).

Средняя скорость гомогенной реакции:

$$\upsilon = \pm \frac{\Delta n}{V \Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t}, \qquad (5.1)$$

где V — объем реакционной смеси; Δn, Δc и Δt — изменение количества вещества, изменение концентрации вещества и интервал времени соответственно.

Средняя скорость гетерогенной реакции:

$$\upsilon = \pm \frac{\Delta n}{S \Delta t}, \qquad (5.2)$$

где S — площадь поверхности раздела фаз.

В формулах (5.1) и (5.2) знак «+» ставится, если Δn и Δc относятся к любому продукту реакции, знак «–» — к любому исходному веществу.

Скорость гомогенной реакции измеряется в моль/(л · с), гетерогенной — в моль/($м^2$ · с), однако при решении задач допускается, для удобства, использовать другие единицы измерения времени и площади.

Следует отметить, что скорость гомогенных реакций обычно больше скорости гетерогенных, а среди гомогенных процессов с большей скоростью протекают ионные реакции в растворах. Среди гетерогенных процессов, как правило, с большей скоростью протекают процессы на границе твердое тело — жидкость, нежели твердое тело — газ.

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ***истинная скорость реакции*** (скорость в определенный момент времени) дается выражением:

$$\upsilon = k(c_A)^{\alpha}(c_B)^{\beta}. \qquad (5.3)$$

Уравнение (5.3) является выражением ***закона действующих масс***, в котором степени α и β — это порядки реакции. Число α — *порядок реакции по реагенту* A, β — порядок реакции по реагенту B; их сумма $(\alpha + \beta)$ — *общий порядок реакции*; c_A и c_B — концентрации веществ A и B соответственно; k — константа скорости реакции. Константа скорости k численно равна скорости реакции при концентрации реагентов, равных 1 моль/л, зависит от тех же факторов, что и скорость реакции, кроме концентрации и давления, и имеет «плавающую» размерность.

Для простой (одностадийной) реакции или для элементарной стадии сложной реакции $\alpha = a$, $\beta = b$.

Для *простых реакций* порядок и молекулярность определяются по стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Для *сложных реакций* порядок можно определить только из экспериментальных данных.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ: чем выше их химическая активность, тем больше скорость. Увеличение концентраций реагирующих веществ обычно приводит к увеличению скорости реакции за счет возрастания числа столкновений взаимодействующих частиц, однако существуют реакции, для которых скорость не зависит от концентраций.

В реакциях, проходящих в газовой фазе, скорость реакции зависит от парциального давления каждого из реагентов. (*Парциальное давление* — это то давление, которое оказывал бы данный газ, если бы он один занимал весь объем.) Изменение парциального давления каждого участника газовой реакции пропорционально изменению общего давления в системе.

Изменение давления *не влияет* на процессы в растворах и в твердой фазе.

В гетерогенной системе химическая реакция проходит не во всем объеме системы, а лишь на поверхности раздела, причем быстрее всего она идет на выступах, углах, сколах, ребрах твердой фазы. Поэтому скорость гетерогенной реакции зависит от степени раздробленности твердого вещества; при этом также увеличивается и общая поверхность раздела между реагирующими фазами. Кроме того, она зависит от концентрации подвижного компонента (газа или растворенного вещества), а также от скоростей диффузии подвижного компонента в зону реакции, а продукта реакции — из этой зоны.

Скорость химической реакции зависит от температуры.

Приближенное правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10 градусов скорость (υ) большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза.

Математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости реакции (обычно принимает значение от 2 до 4).

Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-E_a/RT},$$

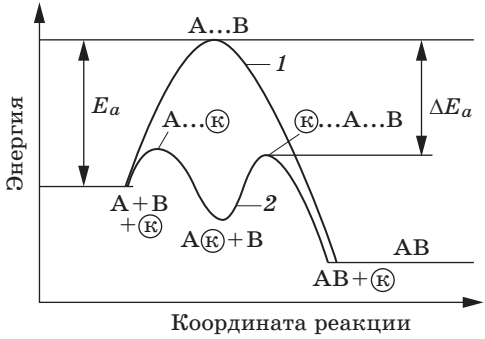
где A — преэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, R — универсальная первая постоянная, равная 8,3145 Дж/(моль · К).

Энергия активации (E_a) — дополнительная энергия по сравнению со средней энергией сталкивающихся частиц, которая необходима, чтобы это столкновение привело к химической реакции.

Катализ — явление изменения скорости реакции под влиянием тех или иных веществ, не изменяющих свой состав и не расходующихся в ходе химического превращения.

Различают *гомогенный* катализ, если реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, и *гетерогенный* катализ, если реагирующие вещества и катализатор находятся в разных фазах.

Катализаторы — вещества, которые при введении в реакционную систему изменяют скорость реакции, оставаясь химически неизменными после ее завершения. Чаще всего к катализаторам от-



Энергетическая диаграмма протекания обратимой экзотермической реакции A + B ⇄ AB без катализатора (*1*) и в его присутствии (*2*)

носят вещества, ускоряющие химическое превращение (положительный катализ). Вещества, оказывающие тормозящее действие на ход химической реакции, называют ***ингибиторами*** (отрицательными катализаторами).

Катализатор повышает скорость реакции благодаря тому, что он направляет реакцию по энергетически более выгодному пути. При этом катализатор выступает в роли реагента-посредника, принимающего участие в образовании переходных состояний или промежуточного химического соединения (активированного комплекса).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. В трех закрытых сосудах одинакового объема протекают независимые друг от друга реакции. Через 1 мин после начала реакции в первом сосуде получено 10 г хлороводорода, во втором сосуде — 10 г бромоводорода, в третьем сосуде — 10 г иодоводорода. В каком сосуде реакция прошла с наибольшей скоростью?
   Ответ. В первом сосуде.
2. Как изменится скорость элементарной реакции $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ при увеличении концентрации реагентов в 2 раза?
   Ответ. Увеличится в 4 раза.
3. Во сколько раз и как изменится скорость простой реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$, если концентрацию вещества A увеличить в 4 раза, а концентрацию вещества B уменьшить в 4 раза?
   Ответ. Уменьшится в 4 раза.
4. Температурный коэффициент реакции равен 2. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при повышении температуры от 120 до 170 °C?
   Ответ. В 32 раза.
5. Скорость реакции увеличивается в 27 раз при увеличении температуры на 30 °C. Рассчитайте температурный коэффициент реакции.
   Ответ. $\gamma = 3$.
6. Температурный коэффициент реакции равен 4. На сколько градусов необходимо увеличить температуру, чтобы скорость реакции увеличилась в 256 раз?
   Ответ. На 40 градусов.
7. При 40 °C реакция полностью завершается за 180 с. Сколько времени потребуется для завершения этой реакции при 60 °C, если температурный коэффициент реакции равен 3?
   Ответ. 20 с.
8. Реакция при температуре 40 °C протекает за 3 ч. Температурный коэффициент реакции равен 3. За какое время завершится реакция при 60 °C?
   Ответ. За 20 мин.
9. На сколько градусов необходимо повысить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции возросла в 125 раз, если температурный коэффициент скорости равен 5?
   Ответ. На 30 градусов.
10. При охлаждении реакционной смеси от 50 до 20 °C скорость химической реакции уменьшилась в 27 раз. Вычислите температурный коэффициент этой реакции.
    Ответ. $\gamma = 3$.

11. Напишите выражение закона действующих масс для элементарной реакции $C_2H_4 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$. Как изменятся скорость и константа скорости химической реакции в случае, если: а) $c(C_2H_4)$ увеличится в 2 раза, а $c(HCl)$ уменьшится в 3 раза; б) давление увеличится в 4 раза; в) температура повысится на 40 °С ($\gamma = 2$)?
Ответ. а) v уменьшится в 1,5 раза, k не изменится; б) v возрастет в 16 раз, k не изменится; в) v и k возрастут в 16 раз.

12. В растворе протекает простая реакция $A + B \rightarrow C$. Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, вещества В — 0,5 моль/л, скорость реакции равна 0,0375 моль/(л · с). Определите скорость реакции, когда концентрация вещества А достигнет 0,2 моль/л.
Ответ. 0,02 моль/(л · с).

13. При ферментативном брожении глюкозы в растворе $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$ при 25 °С каждые 2 ч выделяется 17,92 л (н. у.) диоксида углерода. Рассчитайте массу этанола, который будет образовываться в тех же условиях при 35 °С за 1 ч, если скорость реакции не зависит от концентрации глюкозы, а температурный коэффициент реакции равен 8.
Ответ. $m(C_2H_5OH) = 147{,}2$ г.

14. Некоторая химическая реакция протекает в соответствии со схемой $A + B \rightarrow AB$. В сосуде объемом 50 л первоначально находилось 60 моль газа А и 40 моль газа В. Через 30 с в сосуде осталось 30 моль газа А. Определите: а) скорость этой химической реакции; б) количество газа В, вступившего в реакцию; в) объемные доли газов в сосуде через 30 с после начала реакции (все вещества газообразные).
Ответ. а) $v = 0{,}02$ моль/(л · с); б) $\Delta n(B) = 30$ моль; в) $\varphi(A) = \varphi(AB) = 43\%$, $\varphi(B) = 14\%$.

15. Через 15 с после начала химической реакции $2A + B = C + D$ концентрации веществ составляли: $c(A) = 0{,}04$ моль/л, $c(B) = 0{,}02$ моль/л, $c(C) = 0{,}01$ моль/л. Определите скорость этой реакции по веществу В и исходные концентрации веществ А и В.
Ответ. $v(B) = 0{,}00067$ моль/(л · с), $c(A) = 0{,}06$ моль/л, $c(B) = 0{,}03$ моль/л.

16. В сосуд налили раствор серной кислоты, а сверху — толстый слой жира. Площадь контакта двух жидкостей в сосуде составила 0,04 м^2. После выдерживания смеси в течение 30 мин при 50 °С образовалось 2,76 г глицерина. Рассчитайте массу глицерина и количество жирных кислот, которые будут получены при выдерживании этого же жира над таким же раствором серной кислоты при 80 °С в течение 6 ч в сосуде с площадью контакта жидкостей 0,02 м^2. Температурный коэффициент данной реакции равен 2.
Ответ. 132,48 г, 4,32 моль.

Глава 6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ. ПРИНЦИП ЛЕ ШАТЕЛЬЕ

Глубину протекания реакции характеризуют либо ***степенью превращения реагента*** (отношение количества вещества, вступившего в реакцию, к его исходному количеству), либо ***выходом продукта реакции*** или просто ***выходом реакции*** (отношение количества полученного продукта к максимально возможному, рассчитанному по уравнению реакции). В подавляющем большинстве случаев наряду с взаимодействием реагентов, приводящим к образованию продуктов, происходит превращение последних обратно в исходные вещества, т. е. большинство реакций обратимы.

Обратимые реакции — реакции, протекающие одновременно в прямом и в обратном направлениях.

Прямая реакция в уравнении химической реакции — протекающая слева направо, ***обратная реакция*** — справа налево.

Химическое равновесие — состояние химической системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции (при условии, что они измерены по одному и тому же веществу).

Положение равновесия можно охарактеризовать *константой равновесия*. Для гомогенной реакции $aA + bB \rightleftarrows cC + dD$ выражение константы равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b},$$

где [A], [B], [C] и [D] — равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции; a, b, c и d — соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Следует заметить, что в выражение константы равновесия гетерогенной реакции не включают вещества, находящиеся в твердом агрегатном состоянии.

Константа равновесия не зависит от концентрации веществ и изменяется при изменении температуры.

Чем больше величина константы равновесия, тем больше равновесные концентрации продуктов реакции и тем больше положение равновесия смещено в сторону их образования.

Направление сдвига равновесия определяет ***принцип Ле Шателье***: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону реакции, противодействующей оказанному воздействию.

Следствия принципа Ле Шателье.

- Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермического процесса, понижение температуры — в сторону экзотермического процесса.

- Влияние давления существенно для реакций с участием газов. Увеличение давления (уменьшение объема реакционного сосуда) смещает равновесие в сторону меньшего количества газов, понижение давления (увеличение объема реакционного сосуда) — в сторону большего количества.
- При введении в систему дополнительных количеств какого-либо участника реакции равновесие смещается в том направлении, при котором его количество уменьшается. Для смещения равновесия вправо продукты можно удалять из зоны реакции.
- Катализаторы не оказывают влияния на положение химического равновесия, так как они в равной степени увеличивают скорости и прямого, и обратного процессов, они только существенно сокращают время достижения равновесия.

Влияние различных факторов на положение химического равновесия в разных типах реакций также иллюстрируют таблицы 6.1 и 6.2.

Таблица 6.1

Влияние температуры на положение химического равновесия

Тип реакции	Повышение температуры	Понижение температуры
Эндотермическая	Равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции	Равновесие смещается в сторону образования исходных веществ
Экзотермическая	Равновесие смещается в сторону образования исходных веществ	Равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции

Таблица 6.2

Влияние давления на положение химического равновесия реакций, протекающих в газовой фазе

Соотношение газообразных реактантов и продуктов в газовой фазе	Повышение давления (или связанное с ним уменьшение объема)	Понижение давления (или связанное с ним увеличение объема)
Количество вещества газообразных продуктов реакции меньше, чем газообразных исходных веществ	Равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции	Равновесие смещается в сторону образования исходных веществ
Количество вещества газообразных продуктов реакции больше, чем газообразных исходных веществ	Равновесие смещается в сторону образования исходных веществ	Равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Будет ли влиять на положение равновесий

$2SO_{2\,(г)} + O_{2\,(г)} \rightleftarrows 2SO_{3\,(г)} + Q$ $PCl_{5\,(г)} \rightleftarrows PCl_{3\,(г)} + Cl_{2\,(г)} - Q$

$2NO_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NO_{(г)} + O_{2\,(г)} - Q$ $N_{2\,(г)} + 3H_{2\,(г)} \rightleftarrows 2NH_{3\,(г)} + Q$

$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+_{(водн.)} + OH^-_{(водн.)} - Q$

а) увеличение давления; б) понижение температуры?

Если да, то как именно? Напишите выражения для констант равновесия этих химических реакций.

2. Уменьшение температуры смещает равновесие $H_{2\,(г)} + I_{2\,(г)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}$ в сторону образования исходных веществ. Определите, экзо- или эндотермической является данная реакция.
3. Напишите уравнение электролитической диссоциации азотистой кислоты в воде. Как изменится степень диссоциации кислоты: а) при разбавлении раствора; б) при добавлении в раствор небольшого количества газообразного HCl (объем раствора не изменился)?
4. Укажите способы, которые могут быть использованы для смещения равновесия $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$ вправо:
   а) уменьшение концентрации кислорода;
   б) увеличение концентрации азота;
   в) увеличение концентрации кислорода;
   г) уменьшение концентрации оксида;
   д) применение катализатора;
   е) повышение давления;
   ж) понижение температуры;
   з) повышение температуры
5. Определите направление смещения положения равновесий при повышении давления.

$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$ $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$

$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ $CaCO_{3\,(тв)} \rightleftarrows CaO_{(тв)} + CO_2$

6. Определите направление смещения положения равновесий при понижении температуры.

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - Q$ $CO_2 + C_{(тв)} \rightleftarrows 2CO - Q$

$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2 + Q$ $CO + H_2O_{(г)} \rightleftarrows CO_2 + H_2 + Q$

$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + Q$

7. Определите направление смещения равновесия

$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_{4\,(ж)} + Q$ $2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl_{(г)} + Q$

$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI - Q$ $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + Q$

$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$

а) при уменьшении объема сосуда;
б) при нагревании реакционной смеси.

8. Среди приведенных реакций укажите те, равновесие которых смещается вправо при повышении давления.

$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$ $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$

$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ $CO_2 + C_{(тв)} \rightleftarrows 2CO$

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ $2NO + Cl_2 \rightleftarrows 2NOCl_{(г)}$

9. Реакции образования оксида азота(IV) соответствует уравнение $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$. Сместится ли равновесие этой реакции, если увеличить давление в 2 раза, а температуру не менять?

10. В закрытом сосуде смешали 280 г азота и 20 г водорода. После того как установилось равновесие, давление в сосуде уменьшилось в 1,25 раза. Определите количества веществ в равновесной смеси.
Ответ. 8 моль N_2; 4 моль H_2; 4 моль NH_3.

11. Исходные концентрации SO_2, O_2, SO_3 равны соответственно 0,03, 0,06 и 0 моль/л. Равновесная концентрация SO_3 равна 0,02 моль/л. Рассчитайте равновесные концентрации веществ SO_2 и O_2.
Ответ. 0,01 и 0,05 моль/л.

12. При наступлении равновесия в реакции синтеза аммиака концентрации веществ имели следующие значения: азот — 0,5 моль/л, водород — 1,5 моль/л, аммиак — 1 моль/л. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода, если аммиака в исходной смеси не было.
Ответ. 1 и 3 моль/л.

13. Исходные концентрации азота и водорода в реакционной смеси для получения аммиака составили 4 и 10 моль/л соответственно. К моменту достижения равновесия прореагировало 50% азота. Вычислите равновесные концентрации веществ в реакции.
Ответ. 2, 4 и 4 моль/л.

14. Смесь водорода и азота массой 20 г с относительной плотностью по гелию 1,8 нагрели в присутствии железного катализатора в сосуде объемом 2 л до установления химического равновесия. Равновесная концентрация аммиака оказалась равной 0,1 моль/л. Определите равновесные концентрации азота и водорода.
Ответ. 0,225 и 0,975 моль/л.

15. В сосуд емкостью 6 л поместили 60,48 г смеси водорода и азота с плотностью по кислороду 0,225 и нагрели в присутствии катализатора до установления химического равновесия. Равновесная концентрация аммиака составила 0,2 моль/л. Определите равновесные концентрации азота и водорода и объем соляной кислоты с молярной концентрацией 0,21 моль/л, который может прореагировать с равновесной смесью.
Ответ. 0,18 и 0,82 моль/л; 5,71 л.

16. В сосуд емкостью 5 л поместили 96 г смеси оксида серы(IV) и кислорода с относительной плотностью по воздуху 1,379 и нагрели в присутствии катализатора до установления химического равновесия. Равновесная концентрация оксида серы(VI) составила 0,08 моль/л. Определите равновесные концентрации оксида серы(IV) и кислорода.
Ответ. 0,04 и 0,32 моль/л.

17. Сосуд с 38,4 г смеси оксида серы(IV) и кислорода с плотностью по гелию 10 нагрели в присутствии катализатора до установления химического равновесия. Полученную смесь пропустили через избыток раствора гидроксида калия с массовой долей 10% и плотностью 1,1 г/мл, при этом образовался раствор с равными молярными концентрациями двух солей. Определите массовые доли газов в равновесной смеси и объем прореагировавшего раствора гидроксида калия.
Ответ. $\omega(SO_2) = 20\%$, $\omega(SO_3) = 25\%$, $\omega(O_2) = 55\%$; V(раствора) = = 244,4 мл.

18. После пропускания смеси 5 л азота с 7 л водорода над железным катализатором объем газовой смеси уменьшился на 2 л. Определите объемный состав и плотность конечной газовой смеси по водороду. Все объемы измерены при одинаковых условиях.
Ответ. $V(N_2) = V(H_2) = 4$ л, $V(NH_3) = 2$ л, $D_{H_2} = 7{,}7$.
19. Смесь кислорода с азотом пропустили через озонатор, при этом объем газовой смеси уменьшился на 10%, а ее плотность стала равной 1,508 г/л (н. у.). Определите процентный состав исходной смеси азота с кислородом по объему и выход озона в озонаторе.
Ответ. 40%, 60%; 50%.
20. Равновесие реакции $H_{2\,(г)} + I_{2\,(г)} \rightleftarrows 2HI_{(г)}$ установилось при следующих концентрациях веществ: $[H_2] = 0{,}4$ моль/л, $[I_2] = 0{,}5$ моль/л, $[HI] = 0{,}9$ моль/л. Определите исходные концентрации йода и водорода и рассчитайте константу равновесия.
Ответ. 0,95 моль/л, 0,85 моль/л; 4,05.
21. Для реакции $H_{2\,(г)} + Br_{2\,(г)} \rightleftarrows 2HBr_{(г)}$ константа равновесия при некоторой температуре равна единице. Определите состав равновесной реакционной смеси в объемных долях, если исходная смесь содержала 2 моль брома и 3 моль водорода.
Ответ. $\varphi(H_2) = 43{,}84\%$, $\varphi(HBr) = 32{,}32\%$, $\varphi(Br_2) = 23{,}84\%$.

Глава 7

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

***Окислительно-восстановительные реакции* (*ОВР*)** — реакции, протекание которых сопровождается изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Окислитель — вещество, содержащее атомы, которые принимают электроны. Присоединение электронов сопровождается понижением степени окисления атома, при этом окислитель *восстанавливается*. Сильные окислители, как правило, содержат атомы в высших положительных степенях окисления, например:

$\overset{+7}{K}M\overset{}{n}O_4 \qquad H\overset{+5}{N}O_3 \qquad H_2\overset{+6}{S}O_4$

Восстановитель — вещество, содержащее атомы, которые отдают электроны. Потеря электронов сопровождается повышением степени окисления, восстановитель при этом *окисляется*. Типичные восстановители содержат атомы в низших (отрицательных или нулевых) степенях окисления, например:

$\overset{-1}{H}Cl \qquad \overset{0}{N}a \qquad H_2\overset{-2}{S}$

Вещества, содержащие атомы в промежуточных степенях окисления, могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя:

$\overset{0}{Cl}_2 \qquad \overset{0}{S} \qquad \overset{+4}{N}O_2$

ОВР подразделяют на межмолекулярные и внутримолекулярные.

Межмолекулярные ОВР характеризуются тем, что окислитель и восстановитель входят в состав различных веществ:

$\overset{0}{Fe} + \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+2-2}{FeS}$

$2\overset{0}{Na} + 2H_2O \rightarrow 2\overset{+1}{Na}OH + \overset{0}{H}_2$

Внутримолекулярные ОВР характеризуются тем, что окислитель и восстановитель находятся в составе одного вещества, но являются атомами разных элементов:

$2\overset{+5-2}{NaNO_3} \rightarrow 2\overset{+3}{NaNO_2} + \overset{0}{O}_2$

В реакциях ***диспропорционирования* (*дисмутации*)** окислителем и восстановителем являются атомы одного и того же элемента, которые имеют изначально одинаковые промежуточные степени окисления:

$\overset{0}{Cl}_2 + 2NaOH \rightarrow \overset{-1}{Na}Cl + \overset{+1}{Na}ClO + H_2O$

$4\overset{+5}{K}ClO_3 \rightarrow 3\overset{+7}{K}ClO_4 + \overset{-1}{K}Cl$

Реакции ***конпропорционирования (конмутации)*** — процессы, в которых происходит выравнивание степени окисления атомов одного и того же элемента, находящихся в веществе в разных состояниях. Эти реакции могут быть как внутри-, так и межмолекулярными:

$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \rightarrow \overset{0}{N_2} + 2H_2O$

$6H\overset{-1}{Cl} + K\overset{+5}{Cl}O_3 \rightarrow 3\overset{0}{Cl_2} + KCl + 3H_2O$

Направление ОВР определяется природой реагирующих веществ, температурой, кислотностью среды. Для элементов главных подгрупп окислительные свойства простых веществ увеличиваются слева направо в периодах и снизу вверх в группах. Соответственно восстановительные свойства в этих направлениях уменьшаются. Поэтому галогены, стоящие в группе периодической таблицы выше, вытесняют галогены, стоящие ниже, из растворов их солей:

$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$

Металлы могут быть только восстановителями. Соответственно элементы побочных подгрупп являются восстановителями. Об их восстановительных свойствах можно судить по ***электрохимическому ряду активности металлов***:

$-e^-$ Li K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H_2) Cu Hg Ag Pt Au →

Ослабление восстановительных свойств

$+e^-$ Li^+ K^+ Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+} Na^+ Mg^{2+} Al^{3+} Mn^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+} Cd^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} ($2H^+$) Cu^{2+} $[Hg_2]^{2+}$ Ag^+ Pt^{2+} Au^{3+} →

Усиление окислительных свойств

В этом ряду слева направо уменьшаются восстановительные свойства металлов, но увеличиваются окислительные свойства соответствующих ионов. Поэтому металлы, стоящие левее в этом ряду, могут вытеснять металлы, стоящие правее, из растворов их солей:

$Zn + CuCl_2 \rightarrow ZnCl_2 + Cu$

Исключение составляют щелочные и щелочноземельные металлы, которые при обычных условиях реагируют с водой и вытесняют водород и поэтому не могут вытеснить другой металл, стоящий в ряду активности левее водорода.

Металлы, стоящие левее водорода, реагируют с разбавленными кислотами (кроме азотной и не очень разбавленной серной кислот) с выделением водорода:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

Элементы в высшей степени окисления могут быть только окислителями, например S^{+6}, N^{+5}, в низшей степени окисления — только восстановителями, например S^{-2}, Cl^{-1}, N^{-3}:

$H_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow 4SO_2\uparrow + 4H_2O$

Любую ОВР можно разделить на две полуреакции: *полуреакцию восстановления* (восстановитель и его окисленная форма) и *полуреакцию окисления* (окислитель и его восстановленная форма). Для

сохранения электронейтральности химической системы число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Уравнивание ОВР проводят с использованием метода электронного баланса или более совершенного метода электронно-ионного баланса.

Метод электронного баланса

Для уравнивания реакций методом электронного баланса необходимо выполнить следующую последовательность операций:

1) определить, атомы каких элементов изменяют степени окисления;
2) написать уравнения полуреакций окисления и восстановления;
3) уравнять число отданных и полученных электронов с использованием соответствующих множителей;
4) перенести коэффициенты в уравнение реакции;
5) уравнять реакции, расставив коэффициенты перед веществами, не участвующими в переносе электронов.

Рассмотрим примеры уравнивания реакций.

Пример 1. $\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + \overset{+2}{Fe}SO_4 + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{Mn}SO_4 + \overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

$$\left.\begin{array}{l} Mn^{+7} + 5e^- \rightarrow Mn^{+7} \\ \text{(полуреакция восстановления)} \\ 2Fe^{+2} - 2e^- \rightarrow 2Fe^{+3} \\ \text{(полуреакция окисления)} \end{array}\right| \begin{array}{l} \cdot 2 \\ \\ \cdot 5 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} 2Mn^{+7} + 10e^- \rightarrow 2Mn^{+2} \\ \\ 10Fe^{+8} - 10e^- \rightarrow 10Fe^{+3} \end{array}$$

Полное уравнение:

$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+3}{Fe}_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Пример 2. $H_2\overset{-1}{O}_2 + \overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 \rightarrow \overset{+4}{Mn}O_2 + KOH + \overset{0}{O}_2 + H_2O$

$$\left.\begin{array}{l} Mn^{+7} + 3e^- \rightarrow Mn^{+4} \\ \text{(полуреакция восстановления)} \\ 2O^{-1} - 2e^- \rightarrow O_2^0 \\ \text{(полуреакция окисления)} \end{array}\right| \begin{array}{l} \cdot 2 \\ \\ \cdot 3 \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} 2Mn^{+7} + 6e^- \rightarrow 2Mn^{+4} \\ \\ 6O^{-1} - 6e^- \rightarrow 3O_2^0 \end{array}$$

Полное уравнение:

$$3H_2\overset{-1}{O}_2 + 2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 \rightarrow 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 2KOH + 3\overset{0}{O}_2\uparrow + 2H_2O$$

Метод электронно-ионного баланса

В этом методе нет необходимости определять степени окисления элементов. Для составления баланса достаточно знать заряды ионов, участвующих в реакции. Если реакция протекает в кислой среде, то для уравнивания полуреакций используют ионы H^+ и молекулы воды, если в щелочной — ионы OH^- и молекулы воды, а если в нейтральной — молекулы воды и ионы H^+ или OH^-.

Для уравнивания реакций методом электронно-ионного баланса необходимо выполнить следующую последовательность операций:

1) найти молекулы и ионы, участвующие в окислительно-восстановительном процессе;
2) написать уравнения полуреакций окисления и восстановления, рассчитывая число перенесенных электронов по разности суммарного заряда частиц в левой и в правой частях уравнения;
3) уравнять число отданных и полученных электронов, умножив эти полуреакции на соответствующие множители;
4) написать суммарное уравнение в ионной форме и сократить одинаковые молекулы и ионы в левой и правой частях уравнения;
5) перенести коэффициенты в уравнение реакции.

Удобство этого метода заключается в том, что мы получаем коэффициенты практически для всех веществ, участвующих в реакции.

Пример 3. $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

Уравнение в ионной форме:

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + \ldots \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + \ldots$$

$$\left.\begin{array}{l} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ \text{(полуреакция восстановления)} \\ 2Fe^{2+} - 2e^- \rightarrow 2Fe^{3+} \\ \text{(полуреакция окисления)} \end{array}\right| \begin{array}{l} \cdot 2 \\ \\ \cdot 5 \end{array}$$

Ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 10Fe^{2+} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10Fe^{3+} + 8H_2O$$

Полное уравнение:

$$2\overset{+7}{K}\overset{+7}{Mn}O_4 + 10\overset{+2}{Fe}SO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 5\overset{+3}{Fe_2}(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Пример 4. $H_2O_2 + KMnO_4 \rightarrow MnO_2 + KOH + O_2 + H_2O$

Уравнение в ионной форме:

$$H_2O_2 + MnO_4^- + \ldots \rightarrow MnO_2 + O_2 + \ldots$$

$$\left.\begin{array}{l} MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^- \\ \text{(полуреакция восстановления)} \\ H_2O_2 + 2OH^- - 2e^- \rightarrow 2H_2O + O_2 \\ \text{(полуреакция окисления)} \end{array}\right| \begin{array}{l} \cdot 2 \\ \\ \cdot 3 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 4H_2O + 3H_2O_2 + 6OH^- \rightarrow 2MnO_2 + 8OH^- + 6H_2O + 3O_2$$

Ионное уравнение:

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2OH^- + 2H_2O + 3O_2$$

Полное уравнение:

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2KOH + 2H_2O + 3O_2$$

Обратите внимание, что при обозначении степени окисления сначала ставится знак «+» или «−», а затем цифра, при обозначении заряда иона в растворе — наоборот.

Примеры решения задач

Пример 1. В 192 мл раствора нитрата свинца(II) с массовой долей соли 30% и плотностью 1,15 г/мл опустили цинковую пластинку массой 100 г. Через некоторое время пластинку вынули, промыли водой, высушили и взвесили. Ее масса оказалась равной 121,3 г. Определите массовые доли веществ в оставшемся растворе.

Решение:

1. Цинк как более активный металл вытесняет из растворенной соли свинец, который оседает на пластинке. Таким образом, изменение массы пластинки представляет собой разницу между массой осевшего на пластинку свинца и массой цинка, перешедшего в раствор. Вычислим эту разницу:

   $\Delta m = 121{,}3 - 100 = 21{,}3$ г.

2. Определим массу исходного раствора и количество вещества содержавшегося в нем нитрата свинца:

   m(исходного раствора) $= 192 \cdot 1{,}15 = 220{,}8$ г;

   $n(Pb(NO_3)_2) = 220{,}8 \cdot \frac{0{,}3}{331} = 0{,}2$ моль.

3. Поскольку нам неизвестно, весь ли свинец был вытеснен из раствора, обозначим количество вытесненного из раствора свинца за x и запишем уравнение химической реакции:

$$\underset{\text{Было:}}{\overset{0{,}2}{Pb(NO_3)_2}} + \underset{\text{избыток}}{Zn} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Pb\downarrow + [Pb(NO_3)_2]$$

$$\underset{\text{Прореагировало:}}{x} \quad x \qquad \underset{\text{Стало:}}{x} \quad x \quad 0{,}2-x$$

$\Delta m = m(Pb) - m(Zn) = 207x - 65x = 142x$; $142x = 21{,}3$; $x = 0{,}15$.

   Таким образом, в растворе появилось 0,15 моль нитрата цинка и осталось $0{,}2 - 0{,}15 = 0{,}05$ моль нитрата свинца.

4. Определим массу конечного раствора и массовые доли содержащихся в нем веществ. Масса раствора уменьшилась ровно на столько, на сколько увеличилась масса пластинки, поэтому

   m(конечного раствора) $= 220{,}8 - 21{,}3 = 199{,}5$ г;

   $m(Zn(NO_3)_2$ в конечном растворе$) = 0{,}15 \cdot 189 = 28{,}35$ г;

   $m(Pb(NO_3)_2$ в конечном растворе$) = 0{,}05 \cdot 331 = 16{,}55$ г;

   $\omega(Zn(NO_3)_2$ в конечном растворе$)$ $= \frac{28{,}35}{199{,}5} = 0{,}142$ (14,2%);

   $\omega(Pb(NO_3)_2$ в конечном растворе$)$ $= \frac{16{,}55}{199{,}5} = 0{,}083$ (8,3%).

Пример 2. В 60 мл раствора с плотностью 1,182 г/мл, содержащего нитрат свинца(II) и нитрат меди(II) с массовыми долями 16,34% и 2,65% соответственно, насыпали 5,6 г железных опилок. Через некоторое время раствор отфильтровали.

Масса твердых веществ составила 8,7 г. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение:

1. Определим количества исходных веществ:

m(исходного раствора) $= 60 \cdot 1{,}182 = 70{,}92$ г;

$n(Pb(NO_3)_2) = 70{,}92 \cdot \frac{0{,}1634}{331} = 0{,}035$ моль;

$n(Cu(NO_3)_2) = 70{,}92 \cdot \frac{0{,}0265}{188} = 0{,}01$ моль;

$n(Fe) = \frac{5{,}6}{56} = 0{,}1$ моль.

2. Сначала железо вытесняет менее активный металл, т. е. медь:

Было: 0,1 0,01

$Fe + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu\downarrow + Fe(NO_3)_2 + (Fe)$

Прореагировало: 0,01 0,01 *Стало*: 0,01 0,01 0,09

Δm(твердых веществ в этой реакции) =

$= m$(выделившейся меди) $- m$(растворившегося железа).

Если медь выделилась полностью, то $\Delta m = 0{,}01 \cdot 64 - 0{,}01 \cdot 56 = 0{,}08$ г.

3. Согласно условию задачи изменение массы твердых веществ составило $8{,}7 - 5{,}6 = 3{,}1$ г. Следовательно, первая реакция прошла полностью, и затем началось вытеснение свинца:

$Fe + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb\downarrow + Fe(NO_3)_2$

Изменение массы твердых веществ в результате этой реакции составило $3{,}1 - 0{,}08 = 3{,}02$ г.

Если бы вторая реакция прошла полностью (железо имеется в избытке), то изменение массы в результате ее составило бы $207 \cdot 0{,}035 - 56 \cdot 0{,}035 = 5{,}285$ г, что больше изменения массы согласно условию задачи.

Таким образом, вторая реакция прошла не до конца. Допустим, выделилось x моль свинца, тогда $\Delta m = 207x - 56x = 151x$; $151x = 3{,}92$; $x = \frac{3{,}92}{151} = 0{,}02$ моль.

Было: 0,09 0,035

$Fe + Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb\downarrow + Fe(NO_3)_2 + [Pb(NO_3)_2] + (Fe)$

Прореагировало: 0,02 0,02 *Стало*: 0,02 0,02 0,015 0,07

4. Рассчитаем массовые доли веществ в полученном растворе:

$m(Fe(NO_3)_2) = (0{,}01 + 0{,}02) \cdot 180 = 5{,}4$ г;

$m(Pb(NO_3)_2) = 0{,}015 \cdot 331 = 4{,}965$ г;

m(конечного раствора) $= 70{,}92 - 3{,}1 = 67{,}82$ г.

$\boldsymbol{\omega(Fe(NO_3)_2)} = \frac{5{,}4}{67{,}82} = 0{,}0796$ (7,96%);

$\boldsymbol{\omega(Pb(NO_3)_2)} = \frac{4{,}965}{67{,}82} = 0{,}0732$ (7,32%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Сплав серебра и меди растворили в избытке концентрированной азотной кислоты. После завершения всех реакций масса раствора не изменилась. Определите соотношение количеств металлов и их массовые доли в исходном сплаве.
   Ответ. $n(Ag) : n(Cu) = 0{,}45 : 1$; $\omega(Ag) = 0{,}434$, $\omega(Cu) = 0{,}566$.
2. Приведите по два уравнения реакций получения KBr, протекающих с изменением и без изменения степени окисления брома.
3. К избытку раствора соляной кислоты добавили смесь перманганата калия и оксида марганца(IV). После завершения всех реакций массы конечного и исходного растворов сравнялись. Найдите соотношение количеств веществ в исходной смеси твердых реагентов. Окислительно-восстановительные реакции уравняйте методом электронного баланса.
   Ответ. $n(KMnO_4) : n(MnO_2) = 1 : 1{,}2$.
4. Смесь порошков алюминия и кадмия обработали избытком раствора хлорида меди(II). После завершения всех реакций масса раствора не изменилась. Определите соотношение количеств металлов и их массовые доли в исходной смеси.
   Ответ. $n(Al) : n(Cd) = 1 : 1{,}4375$; $\omega(Al) = 14{,}36\%$, $\omega(Cd) = 85{,}64\%$.
5. Свинцовую пластину выдерживали некоторое время в 200 г 23,5%-го раствора нитрата меди(II). В результате масса пластины уменьшилась на 14,3 г. Определите массу меди, выделившейся на пластине, и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
   Ответ. 6,4 г; 15,4%, 13,2%.
6. Нитрит натрия массой 13,8 г поместили при нагревании в 220 г раствора хлорида аммония с массовой долей 10%. Какой объем (н. у.) азота выделится при этом и какова массовая доля хлорида аммония в полученном растворе?
   Ответ. 4,48 л; 4,9%.
7. Пероксид натрия обработали избытком горячей воды. Выделившийся газ собрали, а образовавшийся раствор щелочи полностью нейтрализовали 10%-м раствором серной кислоты объемом 300 мл и плотностью 1,08 г/мл. Определите массу исходного пероксида натрия и объем (н. у.) собранного газа.
   Ответ. 25,74 г; 3,7 л.
8. Магний массой 4,8 г растворили в 200 мл 12%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,05 г/мл. Вычислите массовую долю сульфата магния в полученном растворе.
   Ответ. 11,2%.
9. Медь, выделившуюся при взаимодействии 5,85 г цинка с 160 г 10%-го раствора сульфата меди(II), полностью растворили в 50 мл разбавленной азотной кислоты с плотностью раствора 1,1 г/мл. Рассчитайте массовую долю нитрата меди в полученном растворе.
   Ответ. 28,7%.
10. Медную пластину массой 5 г погрузили в 100 г 20%-го раствора нитрата серебра. Через некоторое время масса пластины увеличилась до 8 г. Определите массу серебра, выделившегося на пластине, и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
    Ответ. $m(Ag) = 4{,}32$ г; $\omega(AgNO_3) = 13{,}7\%$, $\omega(Cu(NO_3)_2) = 13{,}7\%$.

11. В раствор сульфата цинка массой 596 г насыпали 40 г порошка магния. Через некоторое время металлический порошок отделили от раствора, высушили и взвесили. Масса порошка оказалась равной 56 г. Определите массовую долю сульфата магния в растворе, оставшемся после отделения металлического порошка.
Ответ. 8,07%.
12. Магниевую пластинку поместили в раствор нитрата цинка. Когда масса раствора уменьшилась на 16,4 г, пластинку извлекли, промыли и обсушили. Затем ее погрузили в раствор гидроксида натрия массой 240 г с массовой долей 20% и оставили до завершения всех реакций. Определите состав полученного раствора в массовых долях и объем выделившегося газа (при н. у.).
Ответ. $\omega(Na_2[Zn(OH)]_4) = 27{,}00\%$, $\omega(NaOH) = 6{,}03\%$; $V(H_2) = 8{,}96$ л.
13. Смесь хлорида и иодида калия общей массой 4,64 г растворили в воде и к полученному раствору добавили 196 мл раствора с плотностью 1,02 г/мл, содержащего нитрат серебра с массовой долей 5,95%. После отделения осадка в фильтрат поместили медную пластинку, при этом 0,64 г меди растворилось. Определите массовые доли хлорида и иодида калия в исходной смеси.
Ответ. $\omega(KCl) = 64{,}22\%$, $\omega(KI) = 35{,}78\%$.
14. Железную пластинку массой 14 г погрузили в 100 мл раствора нитрата меди(II) с плотностью 1,128 г/мл и массовой долей соли 25%. Когда масса пластинки увеличилась на 1,2 г, в реакционный сосуд прилили 178 мл 30%-го раствора азотной кислоты с плотностью 1,18 г/мл. При этом наблюдалось выделение бесцветного газа с плотностью по гелию 7,5. Полученную реакционную смесь выдерживали до окончания всех реакций. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $\omega(Fe(NO_3)_3) = 19{,}26\%$, $\omega(Cu(NO_3)_2) = 8{,}98\%$.
15. В раствор, содержащий нитрат железа(II) и нитрат железа(III) в равных молярных концентрациях, опустили цинковую пластинку массой 6,5 г. После завершения химических реакций масса пластинки составила 5,995 г. Пластинку вынули из раствора и растворили при нагревании в 286,5 мл раствора серной кислоты с массовой долей кислоты 95% и плотностью 1,8 г/мл. Определите объем выделившегося при этом газа (н. у.) и массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $V(SO_2) = 2{,}352$ л; $\omega(ZnSO_4) = 2{,}34\%$, $\omega(Fe_2(SO_4)_3) = 0{,}78\%$, $\omega(H_2SO_4) = 91{,}15\%$.
16. Цинковую пластинку массой 6,5 г опустили в раствор, содержащий нитрат железа(II) и нитрат железа(III), объемом 100 мл и плотностью 1,1 г/мл. После завершения химических реакций масса пластинки уменьшилась до 5,905 г. Пластинку вынули из раствора и растворили при нагревании в избытке концентрированной серной кислоты, в результате чего выделилось 2,464 л газа (н. у.). Определите молярные концентрации и массовые доли веществ в исходном растворе нитратов железа.
Ответ. $c(Fe(NO_3)_2) = 0{,}2$ моль/л, $\omega(Fe(NO_3)_2) = 3{,}27\%$; $c(Fe(NO_3)_3) = 0{,}1$ моль/л, $\omega(Fe(NO_3)_3) = 2{,}2\%$.
17. В 40 мл раствора с плотностью 1,25 г/мл, содержащего 10% (по массе) нитрата натрия, нитрат серебра и нитрат меди, погрузили

цинковую пластинку массой 9,75 г. После завершения всех реакций массовая доля нитрата натрия в растворе увеличилась до 10,81%. Пластинку вынули из раствора и обработали избытком соляной кислоты, в результате чего выделилось 2,128 л газа (н. у.). Определите массовые доли нитрата меди и нитрата серебра в исходном растворе. *Ответ.* $\omega(Cu(NO_3)_2) = 11{,}28\%$, $\omega(AgNO_3) = 17\%$.

18. В 400 мл раствора с плотностью 1,25 г/мл, содержащего нитрат меди с массовой долей 18,8% и нитрат серебра с массовой долей 10,2%, насыпали 100 г железных опилок. Через некоторое время раствор отфильтровали. Масса твердых веществ составила 128,4 г. Определите массовые доли веществ в полученном растворе. (Следует принять во внимание, что в реакции с ионами меди образуются ионы Fe^{+2}, а при реакции с ионами серебра образуются ионы Fe^{+3}.) *Ответ.* $\omega(Fe(NO_3)_2) = 7{,}63$, $\omega(Fe(NO_3)_3) = 5{,}13\%$, $\omega(Cu(NO_3)_2) = 11{,}96\%$.

19. Цинковую пластину поместили в раствор сульфата железа(II). Через некоторое время масса пластины уменьшилась на 1,91%. На сколько процентов изменится масса точно такой же пластины, если ее погрузить в раствор нитрата ртути(II), при условии, что изменение количества вещества нитрата ртути(II) в растворе будет в 2 раза больше, чем изменение количества вещества сульфата железа(II) в первом случае? *Ответ.* На 57,5%.

Глава 8
ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называют окислительно-восстановительные процессы, происходящие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита. ***Катодом*** называют электрод, на котором идут процессы восстановления (при электролизе заряжен отрицательно). ***Анодом*** называют электрод, на котором идут процессы окисления (при электролизе заряжен положительно).

Электролизом ***расплавов*** получают активные металлы и фтор. Щелочные и щелочноземельные металлы обычно получают электролизом расплавов их хлоридов:

$2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na + Cl_2\uparrow$

катод: $Na^+ - e^- \rightarrow Na^0\downarrow \quad \Big| \cdot 2$

анод: $2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2^0\uparrow \quad \Big|$

Алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите (Na_3AlF_6).

Остальные металлы можно получить электролизом водных растворов их солей.

Если электролиз проводят ***в растворе***, то в окислительно-восстановительных процессах на электродах могут участвовать не только ионы растворенных веществ, но и молекулы растворителя, в частности молекулы воды. При этом соблюдаются определенные закономерности.

Последовательность процессов, происходящих на катоде (*не зависят от материала катода*):

1. Восстановление ионов металлов, стоящих в ряду активности справа от водорода (при наличии в растворе ионов нескольких металлов первым восстанавливается металл, находящийся в этом ряду правее):
   $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0\downarrow$
2. Одновременное восстановление ионов металлов, стоящих в ряду активности между алюминием и водородом, и восстановление ионов водорода или воды:
   $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0\downarrow$
   $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0\uparrow$ или $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2^0\uparrow + 2OH^-$
3. Если в растворе находятся только ионы алюминия или ионы металлов, стоящих в ряду активности левее алюминия, то происходит восстановление только ионов водорода (если среда кислая) или молекул воды (если среда нейтральная или щелочная):
   $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0\uparrow$
   $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2^0\uparrow + 2OH^-$

Последовательность процессов, происходящих на инертном аноде

1. Если в растворе присутствуют ионы галогенов (кроме фтора) или серы, то они окисляются до простых веществ:

$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0\uparrow$

По легкости окисления анионы неметаллов располагаются в следующий ряд:

$I^- > Br^- > S^{2-} > Cl^- > OH^- > F^-$

2. Если в растворе присутствуют только анионы кислородсодержащих кислот, анионы фтора или гидроксид-ионы, то происходит окисление молекул воды (кислая среда) или гидроксид-ионов (нейтральная или щелочная среда):

$2H_2O - 4e^- \rightarrow 4H^+ + O_2^0\uparrow$

$4OH^- - 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2^0\uparrow$

3. В водных растворах карбоновых кислот происходит окисление анионов кислот с образованием углеводорода и углекислого газа:

$2RCOO^- - 2e^- \rightarrow R{=}R + 2CO_2$

Для наглядности приведенный выше материал сведен в таблицы 8.1 и 8.2.

Таблица 8.1

Катодные процессы электролиза

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Li^+, K^+, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}	**Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}**	**H_2 $2H^+$**	**Cu, Hg, Ag, Pt, Au, Cu^{2+}, $[Hg_2]^{2+}$, Ag^+, Pt^{2+}, Au^{3+}**
Восстанавливается вода: $2H_2O + 2e^- \rightarrow \rightarrow H_2^0\uparrow + 2OH^-$; Me^{n+} не восстанавливается	Восстанавливаются катионы металла и вода: $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$ $2H_2O + 2e^- \rightarrow \rightarrow H_2^0\uparrow + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow \rightarrow H_2^0\uparrow$	Восстанавливаются катионы металла: $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$

Таблица 8.2

Анодные процессы электролиза

Анион	**Анод**	
	нерастворимый (инертный)	**растворимый**
Бескислородный (кроме F^-)	Окисление аниона: $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2^0$ $2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2^0$ $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2^0$ $S^{2-} - 2e^- \rightarrow S^0$	Окисление материала анода: $Me^0 - ne^- \rightarrow Me^{n+}$
Кислородсодержащий и F^-	В кислой и нейтральной среде: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2^0\uparrow + 4H^+$ В щелочной среде: $4OH^- - 4e^- \rightarrow O_2^0\uparrow + 2H_2O$	

Рассмотрим примеры электролиза растворов некоторых солей.

1) $CuCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Cu\downarrow + Cl_2\uparrow$

катод: $Cu^{2+} - 2e^- \to Cu^0\downarrow$

анод: $2Cl^- + 2e^- \to Cl_2^0\uparrow$

Суммарный процесс (уравнение в ионной форме):

$Cu^{2+} + 2Cl^- \to Cu^0\downarrow + Cl_2^0\uparrow$

2) $2HgSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Hg\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$

катод: $Hg^{2+} + 2e^- \to Hg^0\downarrow$ | $\cdot 2$

анод: $2H_2O - 4e^- \to O_2^0\uparrow + 4H^+$ |

Суммарный процесс (уравнение в ионной форме):

$2Hg^{2+} + 2H_2O \to 2Hg^0\downarrow + O_2^0\uparrow + 4H^+$

3) $2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Cr\downarrow + 3O_2\uparrow + 6H_2SO_4$

$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Одновременно происходит два параллельных процесса — восстановление хрома и восстановление водорода, причем, поскольку в ходе первого процесса кислотность среды усиливается, интенсивность второго процесса постепенно увеличивается.

катод: $2Cr^{3+} + 6e^- \to 2Cr^0\downarrow$ | $\cdot 2$

анод: $2H_2O - 4e^- \to O_2^0\uparrow + 4H^+$ | $\cdot 3$

Суммарный процесс (уравнение в ионной форме):

$4Cr^{3+} + 6H_2O \to 4Cr\downarrow + 3O_2\uparrow + 12H^+$

катод: $2H^+ + 2e^- \to H_2^0\uparrow$ | $\cdot 2$

анод: $2H_2O - 4e^- \to O_2^0\uparrow + 4H^+$ |

Суммарный процесс:

$4H^+ + 2H_2O \to H_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H^+$

4) $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$

катод: $2H_2O + 2e^- \to H_2^0\uparrow + 2OH^-$

анод: $2Cl^- - 2e^- \to Cl_2^0\uparrow$

Суммарный процесс (уравнение в ионной форме):

$2Cl^- + 2H_2O \to H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

При пропускании постоянного электрического тока через растворы щелочей, кислородсодержащих кислот или солей кислородсодержащих кислот с активными металлами происходит электролиз воды:

$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$

Электролизом растворов получают водород, кислород, хлор и сравнительно малоактивные металлы (электрометаллургия).

Количественная зависимость массы вещества, получаемого при электролизе, от силы тока и времени выражается ***законом Фарадея***:

$$m = \frac{M}{F \cdot ne^-} It,$$

где m — масса вещества, выделяющегося при электролизе, г; M — молярная масса этого вещества, г/моль; F — число Фарадея, равное 96 500 кг/моль = 26,8 А · ч/моль; ne^- — количество электронов (моль), участвующих в образовании 1 моль данного вещества; I — сила тока, А; t — время, с.

Примеры решения задач

Пример 1. Через 100 г раствора сульфата меди с массовой долей соли 10% пропускали электрический ток до тех пор, пока на аноде не выделилось 560 мл газа (н. у.). Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.

Решение:

1. Составляем схему электролиза:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{катод:} & Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0\downarrow \\ \text{анод:} & 2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2^0\uparrow + 4H^+ \end{array}\right| \cdot 2$$

Суммарное уравнение в ионной форме:

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Cu^0\downarrow + O_2^0\uparrow + 4H^+$$

Суммарное уравнение в молекулярной форме:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Cu\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$$

2. Определяем количества веществ сульфата меди в исходном растворе и кислорода, выделившегося на аноде:

$$n(CuSO_4) = 100 \cdot \frac{0{,}1}{160} = 0{,}0625 \text{ моль}; \quad n(O_2) = \frac{0{,}560}{22{,}4} = 0{,}025 \text{ моль}.$$

Если бы электролиз сульфата меди прошел полностью, то согласно уравнению реакции кислорода должно было бы выделиться $\frac{0{,}0625}{2} = 0{,}03125$ моль, что больше, чем выделилось на самом деле. Следовательно, электролиз прошел не до конца и в растворе остался сульфат меди:

$$\underset{\text{Было: } 0{,}0625}{2CuSO_4} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{Стало: } 0{,}05}{2Cu\downarrow} + \underset{0{,}025}{O_2\uparrow} + \underset{0{,}05}{2H_2SO_4} + \underset{0{,}0125}{(CuSO_4)}$$

Прореагировало: 0,05

3. Определяем массовые доли веществ в конечном растворе:

$m(H_2SO_4) = 98 \cdot 0{,}05 = 4{,}9$ г;

$m(CuSO_4$ в конечном растворе$) = 0{,}0125 \cdot 160 = 2$ г;

m(конечного раствора) = m(исходного раствора) − m(Cu) − $- m(O_2) = 100 - 0{,}05 \cdot 64 - 0{,}025 \cdot 32 = 96$ г.

$\boldsymbol{\omega(H_2SO_4)} = \frac{4{,}9}{96} = 0{,}051$ (5,1%);

$\boldsymbol{\omega(CuSO_4}$ **в конечном растворе)** $= \frac{2}{96} = 0{,}0208$ (2,08%).

Пример 2. После электролиза 250 г раствора нитрата ртути(II) с массовой долей соли 19,5% масса раствора уменьшилась на 50,55 г. Определите массы веществ, выделившихся на электродах, и молярную концентрацию вещества в конечном растворе, если его плотность составила 1,06 г/мл.

Решение:

1. Составляем схему электролиза:

$$\begin{array}{lll} \text{катод:} & \mathrm{Hg^{2+} + 2}e^- \rightarrow \mathrm{Hg^0}\downarrow & \left| \cdot 2 \right. \\ \text{анод:} & \mathrm{2H_2O - 4}e^- \rightarrow \mathrm{O_2^0}\uparrow + \mathrm{4H^+} & \end{array}$$

Суммарное уравнение в ионной форме:

$\mathrm{2Hg^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Hg^0}\downarrow + \mathrm{O_2^0}\uparrow + \mathrm{4H^+}$

Суммарное уравнение в молекулярной форме:

$\mathrm{2Hg(NO_3)_2 + 2H_2O \rightarrow 2Hg}\downarrow + \mathrm{O_2}\uparrow + \mathrm{4HNO_3}$

2. Определяем количество вещества нитрата ртути в исходном растворе и проверяем, до конца ли прошел электролиз:

$n(\mathrm{Hg(NO_3)_2}) = 250 \cdot \frac{0{,}195}{325} = 0{,}15$ моль.

Если электролиз прошел до конца, то из раствора должно выделиться 0,15 моль Hg и 0,075 моль O_2, а в растворе должно образоваться 0,3 моль азотной кислоты:

$\Delta m = 0{,}15 \cdot 201 + 0{,}075 \cdot 32 = 30{,}15 + 2{,}4 = 32{,}55$ г.

Из условий задачи следует, что масса раствора уменьшилась больше. Это означает, что электролиз нитрата ртути прошел полностью, после чего начался электролиз воды:

$\mathrm{2H_2O \rightarrow 2H_2}\uparrow + \mathrm{O_2}\uparrow$

Изменение массы в последней реакции составило $50{,}55 - 32{,}55 = 18$ г, т. е. электролизу подверглось 1 моль воды, следовательно, дополнительно на катоде выделилось 1 моль водорода, а на аноде — 0,5 моль кислорода.

3. Определяем массы веществ, выделившихся на электродах, и молярную концентрацию вещества в конечном растворе:

$\boldsymbol{m(\mathrm{Hg})} = 0{,}15 \cdot 201 = 30{,}15$ г; $\boldsymbol{m(\mathrm{H_2})} = 1 \cdot 2 = 2$ г;

$\boldsymbol{m(\mathrm{O_2})} = (0{,}075 + 0{,}5) \cdot 32 = 18{,}4$ г.

m(конечного раствора) $= 250 - 50{,}55 = 199{,}45$ г;

V(конечного раствора) $= \frac{199{,}45}{1{,}06} = 188{,}2$ мл $= 0{,}1882$ л;

$\boldsymbol{c(\mathrm{HNO_3})} = \frac{0{,}3}{0{,}1882} = 1{,}594$ моль/л.

Пример 3. Раствор сульфата хрома(III) массой 588 г, в котором массовая доля соли составляла 15%, подвергали электролизу до тех пор, пока масса раствора не стала равной 569,2 г. Определите массовые доли веществ в полученном растворе, если известно, что на электродах выделилось 10,08 л газов (н. у.).

Решение:

1. Составляем схему электролиза, учитывая, что хром в ряду активности металлов стоит левее водорода, поэтому на катоде параллельно происходят два процесса — (а) и (б):

$$\begin{array}{lll} \text{а) катод:} & \mathrm{Cr^{3+} + 3}e^- \rightarrow \mathrm{Cr^0}\downarrow & \left| \cdot 4 \right. \\ \text{анод:} & \mathrm{2H_2O - 4}e^- \rightarrow \mathrm{O_2^0}\uparrow + \mathrm{4H^+} & \left| \cdot 3 \right. \end{array}$$

Суммарное уравнение в ионной форме:

$\mathrm{4Cr^{3+} + 6H_2O \rightarrow 4Cr^0}\downarrow + \mathrm{3O_2^0}\uparrow + \mathrm{12H^+}$

Суммарное уравнение в молекулярной форме:

$$\underset{x}{2Cr_2(SO_4)_3} + 6H_2O \rightarrow \underset{2x}{4Cr\downarrow} + \underset{1{,}5x}{3O_2\uparrow} + \underset{3x}{6H_2SO_4}$$

б) катод: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0\uparrow$ | $\cdot 2$

анод: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2^0\uparrow + 4H^+$ |

Суммарное уравнение в ионной форме:

$$4H^+ + 2H_2O \rightarrow 2H_2^0\uparrow + O_2^0\uparrow + 4H^+$$

Суммарное уравнение в молекулярной форме:

$$\underset{y}{2H_2O} \rightarrow \underset{y}{2H_2\uparrow} + \underset{0{,}5y}{O_2\uparrow}$$

2. Рассчитываем количество вещества сульфата хрома в исходном растворе и количество газов, выделившихся на электродах:

$n(Cr_2(SO_4)_3) = 588 \cdot \frac{0{,}15}{392} = 0{,}225$ моль;

$n(\text{газов}) = \frac{10{,}08}{22{,}4} = 0{,}45$ моль;

$\Delta m(\text{раствора}) = 588 - 569{,}2 = 18{,}8$ г.

3. Обозначим количество вещества сульфата хрома, подвергшегося электролизу, за x моль; количество вещества воды, подвергшейся электролизу, за y моль.

$\Delta m(\text{раствора}) = m(Cr) + m(H_2) + m(O_2) =$

$= 2x \cdot 52 + 2y + (1{,}5x + 0{,}5y) \cdot 32 = 152x + 18y;$

$152x + 18y = 18{,}8.$

$n(\text{газов, выделившихся при электролизе}) = 1{,}5x + 1{,}5y.$

$$\begin{array}{l|l} 152x+18y=18{,}8 \\ x+y=0{,}3 \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} \\ \cdot 18 \end{array} \quad \begin{array}{l|l} 152x+18y=18{,}8 \\ 18x+18y=5{,}4 \end{array} \Bigg| \begin{array}{l|l} 134x=13{,}4 \\ x=0{,}1 \end{array} \Bigg| \begin{array}{l} y=0{,}3-0{,}1 \\ y=0{,}2 \end{array}$$

4. Определяем массовые доли веществ в конечном растворе:

$n(H_2SO_4) = 3 \cdot 0{,}1 = 0{,}3$ моль;

$m(H_2SO_4) = 0{,}3 \cdot 98 = 29{,}4$ г;

$\boldsymbol{\omega(H_2SO_4)} = \frac{29{,}4}{569{,}2} = 0{,}0517$ (5,17%);

$n(Cr_2(SO_4)_3, \text{ оставшегося в растворе}) = 0{,}225 - 0{,}1 = 0{,}125$ моль;

$m(Cr_2(SO_4)_3, \text{ оставшегося в растворе}) = 0{,}125 \cdot 392 = 49$ г;

$\boldsymbol{\omega(Cr_2(SO_4)_3 \text{ в конечном растворе})} = \frac{49}{569{,}2} = 0{,}0861$ (8,61%).

Пример 4. Через 136,4 мл раствора с плотностью 1,1 г/мл, содержащего нитрат меди с массовой долей 6,27% и хлорид натрия с массовой долей 7,8%, пропустили постоянный электрический ток. В результате этого на электродах выделилось 6,72 л газов (н. у.). Определите массовые доли веществ в растворе после электролиза.

Решение:

1. Определяем состав исходного раствора и количество выделившихся газов:

   $m(\text{исходного раствора}) = 136{,}4 \cdot 1{,}1 = 150$ г;

   $n(Cu(NO_3)_2) = 150 \cdot \frac{0{,}0627}{188} = 0{,}05$ моль;

   $n(NaCl) = 150 \cdot \frac{0{,}078}{58{,}5} = 0{,}2$ моль.

   В растворе содержится 0,05 моль ионов Cu^{2+}, 0,1 моль ионов NO_3^-, 0,2 моль ионов Na^+ и 0,2 моль ионов Cl^-.

   $n(\text{газов}) = \frac{6{,}72}{22{,}4} = 0{,}3$ моль.

2. Составляем схемы электролиза и определяем количества образовавшихся веществ:

   а) катод: $Cu^{2+} + 2e^- \to Cu^0\downarrow$

   анод: $2Cl^- - 2e^- \to Cl_2^0\uparrow$

   Суммарное уравнение в ионной форме:

   $Cu^{2+} + 2Cl^- \to Cu^0\downarrow + Cl_2^0\uparrow$

   Суммарное уравнение в молекулярной форме:

   Было: $\overset{0{,}05}{Cu(NO_3)_2} + \overset{0{,}2}{2NaCl} \to Cu\downarrow + Cl_2\uparrow + 2NaNO_3 + (NaCl)$

   Прореагировало: 0,05; 0,1 — *Стало*: 0,05; 0,05; 0,1; 0,1

   Согласно уравнению этой реакции может выделиться только 0,05 моль газа, следовательно, электролиз пошел дальше:

   б) катод: $2H_2O + 2e^- \to H_2^0\uparrow + 2OH^-$

   анод: $2Cl^- - 2e^- \to Cl_2^0\uparrow$

   Суммарное уравнение в ионной форме:

   $2H_2O + 2Cl^- \to H_2^0\uparrow + Cl_2^0\uparrow + 2OH^-$

   Суммарное уравнение в молекулярной форме:

   Было: $\overset{0{,}1}{2NaCl} + 2H_2O \to H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$

   Прореагировало: 0,1 — *Стало*: 0,05; 0,05; 0,1

   В этой реакции выделилось $0{,}05 + 0{,}05 = 0{,}1$ моль газов. Всего в двух реакциях электролиза выделилось $0{,}05 + 0{,}1 = 0{,}15$ моль газов. Оставшиеся $0{,}3 - 0{,}15 = 0{,}15$ моль газов должны выделиться в результате последующего электролиза воды:

   $\overset{x}{2H_2O} \to \underset{x}{2H_2}\uparrow + \underset{0{,}5x}{O_2}\uparrow$

   $x + 0{,}5x = 0{,}15;\ \ x = 0{,}1.$

3. Определяем массу конечного раствора и массовые доли содержащихся в нем веществ:

   $m(\text{конечного раствора}) = m(\text{исходного раствора}) - m(Cu) -$

   $- m(Cl_2) - m(O_2) - m(H_2) = 150 - 0{,}05 \cdot 64 - (0{,}05 + 0{,}05) \cdot 71 -$

   $- 0{,}1 \cdot 0{,}5 \cdot 32 - (0{,}05 + 0{,}1) \cdot 2 = 137{,}8$ г;

$$\omega(NaNO_3) = 0{,}1 \cdot \frac{85}{137{,}8} = 0{,}0618 \ (6{,}18\%);$$

$$\omega(NaOH) = 0{,}1 \cdot \frac{40}{137{,}8} = 0{,}029 \ (2{,}9\%).$$

Пример 5. Определите массу никеля, которая может выделиться при электролизе раствора нитрата никеля(II) за 30 мин при силе тока 0,5 А. Выход металла по току составляет 60%.

Решение:

1. Составляем схему электролиза:

   катод: $Ni^{2+} + 2e^- \to Ni^0\uparrow$ | $\cdot 2$

   анод: $2H_2O - 4e^- \to O_2^0\uparrow + 4H^+$ |

   Суммарное уравнение в ионной форме:

   $2Ni^{2+} + 2H_2O \to 2Ni^0\downarrow + O_2^0\uparrow + 4H^+$

   Суммарное уравнение в молекулярной форме:

   $2Ni(NO_3)_2 + 2H_2O \to 2Ni\downarrow + O_2\uparrow + 4HNO_3$

   Одновременно с этим процессом происходит электролиз воды, являясь причиной того, что выход никеля по току составляет не 100%, а 60%.
2. Находим массу никеля ($t = 30 \cdot 60 = 1800$ с, $ne^- = 2$):

   $m(\text{Ni, теор.}) = \frac{M(\text{Ni})}{\text{F}ne^-} It = 59 \cdot 0{,}5 \cdot \frac{1800}{96\,500 \cdot 2} = 0{,}275$ г;

   $\boldsymbol{m(\text{Ni, практ.})} = 0{,}275 \cdot 0{,}6 = 0{,}165$ г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Составьте уравнения электролиза водных растворов бромида меди, нитрата ртути, сульфата цинка, нитрата хрома(III), хлорида алюминия, хлорида калия, сульфата натрия, серной кислоты и гидроксида калия.
2. Раствор, содержащий по 0,2 моль сульфата меди(II), бромида натрия и нитрата рубидия, подвергли электролизу до полного выделения меди. Определите объемы газов, выделившихся на электродах, и количества веществ в полученном растворе, а также реакцию среды в конечном растворе.

   Ответ. $V(O_2) = 1{,}12$ л; $n(Na_2SO_4) = 0{,}1$ моль, $n(H_2SO_4) = 0{,}1$ моль, $n(RbNO_3) = 0{,}2$ моль; среда раствора — кислая.
3. Раствор, содержащий одинаковые количества сульфата калия, хлорида цинка и нитрата ртути(II), подвергли электролизу до полного осаждения металлов. Опишите последовательность реакций, протекающих на катоде и аноде. Определите реакцию среды после электролиза. Проведите необходимые расчеты, запишите уравнения реакций. Выделением водорода из раствора, содержащего ионы металла, стоящего в ряду активности правее алюминия, можно пренебречь.

   Ответ. Среда раствора — кислая.
4. Раствор, содержащий 0,1 моль сульфата меди(II), 0,1 моль нитрата серебра и 0,2 моль нитрата калия, подвергли электролизу до полного восстановления металлов. Опишите последовательность реакций,

протекающих на катоде и аноде. Определите реакцию среды после электролиза. Какие ионы будут присутствовать в конечном растворе? Приведите в ответе необходимые расчеты и уравнения реакций.

5. Раствор, полученный после электролиза некоторой соли, реагирует с аммиаком. Определите из предложенного перечня, какие это могут быть соли: сульфат меди, хлорид калия, бромид натрия, нитрат серебра. Для каждой соли опишите процессы, протекающие на катоде и аноде, и напишите молекулярные уравнения электролиза, а также реакций с аммиаком.
   Ответ. Растворы сульфата меди и нитрата серебра.
6. После электролиза 250 г раствора нитрата ртути(II) с массовой долей соли 19,5% масса раствора уменьшилась на 10,85 г. Определите количества веществ, выделившихся на электродах, и массовые доли веществ в оставшемся растворе.
   Ответ. $n(Hg) = 0{,}05$ моль, $n(O_2) = 0{,}025$ моль; $\omega(HNO_3) = 2{,}63\%$, $\omega[Hg(NO_3)_2] = 13{,}59\%$.
7. Водный раствор сульфата меди массой 50 г подвергли электролизу, в результате чего на аноде выделилось 2,8 л газа (н. у.). Определите массовую долю сульфата меди в исходном растворе, если известно, что после электролиза масса раствора составила 42,4 г.
   Ответ. $\omega(CuSO_4) = 16\%$.
8. Определите массовую долю вещества в растворе, полученного в результате электролиза 100 г раствора сульфата меди, если известно, что во время электролиза на аноде выделилось 2,8 л газа (н. у.), а масса раствора после электролиза составила 92,4 г.
   Ответ. $\omega(H_2SO_4) = 5{,}3\%$.
9. Раствор ацетата меди массой 145,6 г с массовой долей соли 5% подвергли электролизу на инертных электродах, при этом выделилось 1344 мл (н.у.) газа. К 70,98 г оставшегося раствора добавили 20 г раствора гидроксида натрия с массовой долей соли 10%. Определите состав полученного раствора в массовых долях.
   Ответ. $\omega(CH_3COONa) = 1{,}82\%$, $\omega(NaOH) = 1{,}33\%$.
10. 117 г раствора хлорида натрия с массовой долей соли 5% в течение некоторого времени подвергали электролизу. При этом на электродах выделилось 8,96 л газов (н. у.). Определите массовую долю вещества в конечном растворе после электролиза.
    Ответ. $\omega(NaOH) = 3{,}64\%$.
11. В результате пропускания постоянного тока через 400 мл раствора сульфата кобальта(II) с массовой долей соли 10% и плотностью 1,1625 г/мл на электродах выделилось 8,96 л газов (н. у.), при смешивании которых получается смесь с относительной плотностью по водороду 8,5. Определите массовые доли веществ в растворе после выключения тока.
    Ответ. $\omega(H_2SO_4) = 4{,}39\%$, $\omega(CoSO_4) = 3{,}47\%$.
12. Газы, образовавшиеся при пропускании постоянного электрического тока через 234,8 мл раствора сульфата никеля(II) с массовой долей соли 15% и плотностью 1,1 г/мл, смешали и получили 17,92 л газовой смеси с плотностью 0,5915 г/л (н. у.). Определите молярные концентрации веществ в оставшемся растворе, если его плотность равна 1,12 г/мл.
    Ответ. $c(H_2SO_4) = 0{,}463$ моль/л, $c(NiSO_4) = 0{,}695$ моль/л.

13. Через 100 г раствора, содержащего хлорид калия (массовая доля 2,235%) и нитрат ртути (массовая доля 9,75%), пропускали электрический ток. Электролиз прекратили, когда масса раствора уменьшилась на 5,165%. Определите массовые доли веществ в конечном растворе и количества веществ, выделившихся на электродах.
Ответ. $n(Hg) = 0{,}02$ моль, $n(Cl_2) = 0{,}015$ моль, $n(O_2) = 0{,}0025$ моль; $\omega(HNO_3) = 0{,}664\%$, $\omega(KNO_3) = 3{,}2\%$, $\omega(Hg(NO_3)_2) = 3{,}43\%$.
14. В результате электролиза 50 г раствора, содержащего хлорид калия с массовой долей 14,9% и нитрат меди с массовой долей 7,52%, на электродах выделилось 5,824 л газов (н. у.). Определите состав оставшегося раствора в массовых долях.
Ответ. $\omega(KNO_3) = 9{,}41\%$, $\omega(KOH) = 7{,}82\%$.
15. 200 г раствора, содержащего сульфат меди с массовой долей 8% и хлорид натрия с массовой долей 11,7%, подвергли электролизу. Определите массовые доли веществ в растворе после электролиза, если известно, что масса раствора уменьшилась на 17,15 г.
Ответ. $\omega(Na_2SO_4) = 7{,}77\%$, $\omega(NaOH) = 2{,}18\%$, $\omega(NaCl) = 3{,}2\%$.
16. Через 235 г раствора с массовой долей нитрата меди 20% пропускали электрический ток. Электролиз прекратили, когда масса раствора уменьшилась на 12 г. К полученному после электролиза раствору добавили 265 г 10%-го раствора карбоната натрия. Определите массы веществ, выделившихся на электродах, и состав полученного раствора в массовых долях.
Ответ. $m(Cu) = 9{,}6$ г; $m(O_2) = 2{,}4$ г; $\omega(NaNO_3) = 9{,}06\%$.
17. Для проведения электролиза на графитовых электродах взяли 640 г 20%-го раствора сульфата меди(II). После того как на аноде выделилось 5,6 л газа, процесс остановили. К полученному после электролиза раствору добавили 65 г цинка. Определите массовую долю сульфата цинка в полученном растворе.
Ответ. $\omega(ZnSO_4) = 8{,}05\%$.
18. В результате электролиза 150 г раствора хлорида натрия с массовой долей соли 7,8% на электродах выделилось 11,2 л газов (н. у.) и образовался раствор с плотностью 1,1 г/мл. Какой максимальный объем (н. у.) оксида углерода(IV) прореагирует с 10 мл полученного раствора?
Ответ. 0,354 л.
19. 52,96 мл раствора с плотностью 1,133 г/мл, содержащего по массе 6,8% хлорида ртути(II), 11,25% хлорида меди(II) и 5% нитрата натрия, подвергали электролизу до тех пор, пока масса раствора не достигла 53,22 г. Определите массы веществ, выделившихся на электродах, и массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $m(Hg) = 3{,}915$ г, $m(Cu) = 1{,}28$ г, $m(Cl_2) = 2{,}485$ г; $\omega(CuCl_2) = 7{,}61\%$, $\omega(NaNO_3) = 5{,}64\%$.
20. Сколько потребуется времени на электролиз раствора хлорида золота(III) при силе тока 1,5 А для получения на катоде золотого покрытия массой 0,15 г?
Ответ. 147 с.

Глава 9

РАСТВОРЫ

Дисперсные системы — системы, состоящие из двух или более веществ, одно из которых обычно рассматривается как *дисперсионная среда* (растворитель), а другое — как *дисперсная фаза* (измельченное или растворенное вещество).

Суспензии состоят из одной или нескольких твердых фаз (нерастворимые или малорастворимые вещества), диспергированных в жидкости.

Эмульсии состоят из одной или нескольких жидких фаз (не смешивающихся с растворителем или ограниченно в нем растворимых), диспергированных в жидкости.

Коллоидные системы содержат частицы размером от 1 до 100 нм (10^{-9}–10^{-7} м), обычно диспергированные в жидкой фазе.

Раствор — это дисперсная гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух или более веществ. Одно из таких веществ называется растворителем, а другие — растворенными веществами. Наибольшее значение в медицине имеют жидкие растворы, в которых растворителем является вода. Растворяемое вещество может быть твердым, жидким или газом.

Растворение является физико-химическим процессом, при котором происходит распределение частиц растворяемого вещества между молекулами растворителя. При этом может происходить разрушение его структуры и взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества (*сольватация*).

Разбавленный раствор содержит относительно небольшие количества растворенного вещества по сравнению с количеством растворителя.

Концентрированный раствор характеризуется относительно высоким содержанием растворенного вещества или веществ.

Насыщенный раствор — раствор, который содержит максимально возможное количество растворяемого вещества при данных температуре и давлении. Насыщенный раствор, как правило, находится в динамическом равновесии с растворяемым веществом.

Ненасыщенный раствор — раствор, в котором при данных температуре и давлении возможно растворение дополнительного количества уже содержащегося в нем вещества.

Пересыщенный раствор — неустойчивая гомогенная система, которая при каком-либо внешнем воздействии превращается в насыщенный раствор с выделением дисперсной фазы.

Растворимость — количественная характеристика способности вещества растворяться в данном растворителе. При увеличении

температуры растворимость большинства твердых и жидких веществ возрастает, а растворимость газов уменьшается. Увеличение давления приводит к росту растворимости газов, однако практически не влияет на растворимость твердых веществ и жидкостей.

Коэффициент растворимости (s, г/100 г, г/кг или г/л) — максимальная масса вещества, которая может быть растворена в 100 г, или в 1 кг, или в 1 л растворителя соответственно при определенных температуре и давлении.

Массовая доля (ω, измеряется в долях единицы или в процентах) — отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m\,(\text{растворенного вещества})}{m\,(\text{раствора})}; \quad \omega\% = \omega \cdot 100.$$

Молярная концентрация вещества (c, моль/л) — количество вещества в единице объема раствора, рассчитывается как отношение количества растворенного вещества (n) к объему раствора (V). Для краткости запись размерности «моль/л» упрощают, используя прописную букву «М». Например, 1 моль/л можно записать как 1 М.

$$c = \frac{n\,(\text{растворенного вещества})}{V\,(\text{раствора})}\ [\text{моль/л}];\ c = \frac{1000 \cdot \rho \cdot \omega}{M};\ \omega = \frac{c \cdot M}{1000 \cdot \rho}.$$

Примеры решения задач

Пример 1. Определите молярную концентрацию и массовую долю хлорида натрия в растворе, полученном растворением 14,63 г сухой соли в 100 мл воды (плотность раствора равна 1,146 г/мл).

Решение:

1. Находим массу раствора:

   $m(\text{раствора}) = m(\text{растворенного вещества}) + m(\text{растворителя})$;

   $m(H_2O) = V \cdot \rho = 100 \cdot 1 = 100$ г;

   $m(\text{раствора}) = m(NaCl) + m(H_2O) = 14{,}63 + 100 = 114{,}63$ г.

2. Определяем массовую долю хлорида натрия:

   $$\boldsymbol{\omega(NaCl)} = \frac{m(NaCl)}{m(\text{раствора})} = \frac{14{,}63}{114{,}63} = 0{,}1276\ (12{,}76\%).$$

3. Находим объем раствора и количество вещества соли:

   $$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{раствора})}{\rho(\text{раствора})} = \frac{114{,}63}{1{,}146} = 100\ \text{мл} = 0{,}1\ \text{л}.$$

   $$n(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{M(NaCl)} = \frac{14{,}63}{58{,}5} = 0{,}25\ \text{моль}.$$

4. Рассчитываем молярную концентрацию хлорида натрия:

   $$\boldsymbol{c(NaCl)} = \frac{n(NaCl)}{V(\text{раствора})} = \frac{0{,}25}{0{,}1} = 2{,}5\ \text{моль/л}.$$

Пример 2. Сколько потребуется хлорида калия и воды для приготовления 80 г раствора с массовой долей соли 20%? Ответ приведите в граммах.

Решение:

1. $\boldsymbol{m(KCl)} = m(\text{раствора}) \cdot \omega(KCl) = 80 \cdot 0{,}2 = 16$ г.
2. $\boldsymbol{m(H_2O)} = m(\text{раствора}) - m(KCl) = 80 - 16 = 64$ г.

Пример 3. Рассчитайте массы двух растворов с массовыми долями гидроксида натрия 40% и 15%, которые при смешивании дают 500 г раствора с массовой долей гидроксида натрия 30%.

Решение:

1. Обозначим массу первого исходного раствора за x, тогда масса гидроксида натрия в нем составит:
   $m(\text{NaOH в 1-м исходном растворе}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaOH}) = 0{,}4x$.
2. Обозначим массу второго исходного раствора за y, тогда масса гидроксида натрия в нем составит:
   $m(\text{NaOH во 2-м исходном растворе}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaOH}) = 0{,}15y$.
3. Найдем массу гидроксида натрия в конечном растворе:
   $m(\text{NaOH в конечном растворе}) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{NaOH}) =$
   $= 500 \cdot 0{,}3 = 150$ г.
4. Масса конечного раствора равна сумме масс исходных растворов:
   $x + y = 500$.
   Масса гидроксида натрия в конечном растворе равна сумме масс гидроксида натрия в двух исходных растворах:
   $0{,}4x + 0{,}15y = 150$.
5. Составляем систему уравнений и решаем ее:
   $$\begin{array}{r|l} x + y = 500 & \\ 0{,}4x + 0{,}15y = 150 & \cdot 2{,}5 \end{array} \quad \begin{array}{r|l} x + y = 500 & 0{,}625y = 125 \\ x + 0{,}375y = 375 & y = 200 \end{array} \Bigg| \; x = 300;$$
   $\boldsymbol{m}$**(1-го исх. раствора)** = 300 г;
   $\boldsymbol{m}$**(2-го исх. раствора)** = 200 г.

Пример 4. Определите объемы воды и раствора серной кислоты с массовой долей кислоты 90% и плотностью 1,7 г/мл, которые необходимо взять для приготовления 120 мл раствора с массовой долей кислоты 40% и плотностью 1,35 г/мл.

Решение:

1. Находим массу конечного раствора:
   $m(\text{конечного раствора}) = V(\text{конечного раствора}) \cdot \rho(\text{конечного раствора}) = 120 \cdot 1{,}35 = 162$ г.
2. Находим массу серной кислоты в конечном растворе:
   $m(H_2SO_4) =$
   $= \omega(H_2SO_4 \text{ в конечном растворе}) \cdot m(\text{конечного раствора}) =$
   $= 0{,}4 \cdot 162 = 64{,}8$ г.
3. Находим массу и объем исходного раствора, учитывая, что массы H_2SO_4 в конечном и исходном растворах равны, поскольку к исходному раствору добавляли только воду:
   $$m(\text{исходного раствора}) = \frac{m(H_2SO_4)}{\omega(H_2SO_4 \text{ в исходном растворе})} = \frac{64{,}8}{0{,}9} = 72 \text{ г};$$
   $$\boldsymbol{V}\textbf{(исходного раствора)} = \frac{m(\text{исходного раствора})}{\rho(\text{исходного раствора})} = \frac{72}{1{,}7} = 42{,}35 \text{ мл}.$$

4. Находим массу воды:
m(воды) = m(конечного раствора) – m(исходного раствора) =
= 162 – 72 = 90 г.
Плотность воды составляет 1 г/мл, поэтому $\boldsymbol{V(H_2O)} = 90$ мл.

Пример 5. Какую массу медного купороса можно получить упариванием 300 мл раствора сульфата меди с массовой долей сульфата меди 15% и плотностью 1,15 г/мл?

Решение:

1. Находим массу раствора:
m(раствора) = V(раствора) · ρ(раствора) = 300 · 1,15 = 345 г.
2. Находим массу растворенного сульфата меди:
$m(CuSO_4) = m$(раствора) · ω$(CuSO_4)$ = 345 · 0,15 = 51,75 г.
3. Находим количество вещества сульфата меди:
$n(CuSO_4) = \frac{m(CuSO_4)}{M(CuSO_4)} = \frac{51{,}75}{160} = 0{,}3234$ моль.
В 1 моль медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) содержится 1 моль сульфата меди, поэтому
$n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(CuSO_4) = 0{,}3234$ моль.
4. Находим массу медного купороса:
$m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = n(CuSO_4 \cdot 5H_2O) \cdot M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) =$
$= 0{,}3234 \cdot 250 = 80{,}85$ г.
$\boldsymbol{m(CuSO_4 \cdot 5H_2O)} = 80{,}85$ г.

Пример 6. Коэффициент растворимости хлорида аммония в воде при 15 °С равен 350 г/л. Определите массовую долю и молярную концентрацию хлорида аммония в насыщенном растворе, если его плотность равна 1,08 г/мл.

Решение:

Определим массовую долю хлорида аммония:
1. $\boldsymbol{\omega(NH_4Cl)} = \frac{s}{1000 + s} = \frac{350}{1000 + 350} = \frac{350}{1350} = 0{,}259$ (25,9%).
2. Пусть масса растворенного вещества — 350 г, тогда
m(раствора) = m(растворенного вещества) + m(растворителя) =
= 350 + 1000 = 1350 г.
V(раствора) = $\frac{m(\text{раствора})}{\rho(\text{раствора})} = \frac{1350}{1{,}08} = 1250$ мл = 1,25 л.
$n(NH_4Cl) = \frac{m(NH_4Cl)}{M(NH_4Cl)} = \frac{350}{53{,}5} = 6{,}54$ моль.
$\boldsymbol{c(NH_4Cl)} = n(NH_4Cl)/V$(раствора) = $\frac{6{,}54}{1{,}25} = 5{,}23$ моль/л.

Пример 7. Растворимость соли при 60 °С составляет 40 г в 100 г воды, а при 20 °С — 12 г в 100 г воды. Определите массу соли, выпадающей при охлаждении до 20 °С 300 г раствора, насыщенного при 60 °С.

Решение:

1. Определим массу воды в 300 г раствора, насыщенного при 60 °C, составив пропорцию:
   100 г H_2O содержится в $100 + 40 = 140$ г раствора;
   x г — в 300 г;
   $x = 100 \cdot \frac{300}{140} = 214{,}3$ г.

2. Определим массу раствора, насыщенного при 20 °C, содержащего 214,3 г воды:
   100 г H_2O содержится в $100 + 12 = 112$ г раствора;
   214,3 г — в y г;
   $y = 214{,}3 \cdot \frac{112}{100} = 240$ г.

3. Определим массу осадка:
   $\boldsymbol{m}$**(осадка)** = m(раствора, насыщенного при 60 °C) – m(раствора, насыщенного при 20 °C) = 300 – 240 = 60 г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Рассчитайте массы гидроксида калия и воды, содержащихся в 100 мл раствора с $\omega(KOH) = 0{,}12$ и $\rho = 1{,}2$ г/мл.
   Ответ. $m(KOH) = 14{,}4$ г, $m(H_2O) = 105{,}6$ г.
2. Определите объемы воды и раствора серной кислоты с $\omega(H_2SO_4) = 90\%$ и $\rho = 1{,}7$ г/мл, необходимые для приготовления 120 мл раствора с $\omega(H_2SO_4) = 40\%$ и $\rho = 1{,}35$ г/мл.
   Ответ. 90 мл, 42,35 мл.
3. Рассчитайте массы растворов гидроксида натрия с массовыми долями 40% и 10%, которые при смешивании дают 600 г раствора с $\omega(NaOH) = 20\%$.
   Ответ. 200 г, 400 г.
4. В растворе сульфата натрия с массовой долей 10% растворили еще 50 г того же вещества и получили раствор с массовой долей соли 18%. Определите массу исходного раствора.
   Ответ. 512,5 г.
5. Смешали 110 г раствора гидроксида натрия с концентрацией 2 моль/л и плотностью 1,1 г/мл и 230 мл 5%-го раствора этого же вещества с плотностью 1,2 г/мл. Из полученного раствора выпарили 150 г воды. Рассчитайте массовую долю вещества в конечном растворе.
   Ответ. 9,2%.
6. Плазма крови имеет плотность 1,03 г/мл и содержит 24 ммоль/л $NaHCO_3$. Рассчитайте массовую долю $NaHCO_3$ в плазме.
   Ответ. 0,20%.
7. Рассчитайте массы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (медный купорос) и H_2O, необходимые для приготовления 2 л раствора с $c(CuSO_4) = 0{,}9$ моль/л и $\rho = 1{,}1$ г/мл.
   Ответ. 450 г, 1750 г.

8. Определите массы кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и раствора карбоната натрия с $\omega(Na_2CO_3) = 5\%$, необходимые для приготовления 500 мл раствора с $\omega(Na_2CO_3) = 12\%$ и $\rho = 1{,}125$ г/мл?
   Ответ. 122,8 г, 439,7 г.
9. В каких массовых соотношениях нужно смешать 3%-й раствор сульфата меди ($\rho = 1{,}12$ г/мл) и кристаллический медный купорос, чтобы получить 10,5%-й раствор сульфата меди?
   Ответ. 7 : 1.
10. Рассчитайте объемы растворов серной кислоты с массовыми долями 20 и 50% и плотностями 1,14 и 1,39 г/мл соответственно, которые необходимо смешать для приготовления 1 л раствора с плотностью 1,219 г/мл, если 10 г конечного раствора реагирует с 1,344 л (н. у.) аммиака с образованием средней соли.
    Ответ. 734,2 мл, 274,8 мл.
11. В 50 г насыщенного раствора содержится 6,5 г сульфата калия. Определите коэффициент растворимости (в граммах на 100 г воды) при этой температуре.
    Ответ. 14,9 г/100 г H_2O.
12. Коэффициент растворимости $NaHCO_3$ в воде при 20 °C составляет 90 г/л H_2O. Рассчитайте массовую долю и молярную концентрацию $NaHCO_3$ в насыщенном растворе (плотность раствора 1,08 г/мл).
    Ответ. $\omega(NaHCO_3) = 8{,}26\%$, $c(NaHCO_3) = 1{,}06$ моль/л.
13. Хлорид натрия растворили в воде при 90 °C и получили насыщенный раствор массой 70 г. Коэффициент растворимости соли при этой температуре равен 24 г на 100 г воды. Какова масса растворенной соли?
    Ответ. 13,5 г.
14. В 100 г воды при 20 °C можно максимально растворить 108,7 г гидроксида натрия. Какие массы щелочи и воды необходимо взять для приготовления 40 г насыщенного раствора при той же температуре?
    Ответ. 20,8 г, 19,2 г.
15. Какую массу воды нужно выпарить из 200 г 10%-го раствора хлорида натрия, чтобы получить насыщенный раствор? Растворимость NaCl при этой температуре равна 35,9 г на 100 г воды.
    Ответ. 124,5 г.
16. 310 г раствора, насыщенного при 80 °C, охладили до 0 °C. Какая масса соли выпадет при этом из раствора? Растворимость соли при 80 °C и 0 °C составляет 55 г и 14,3 г на 100 г воды соответственно.
    Ответ. 81,4 г.
17. Какая масса нитрата калия выкристаллизуется из 105 г насыщенного при 60 °C раствора, если его охладить до 0 °C? Растворимость соли при 60 °C и 0 °C — 110 г и 13 г на 100 г воды соответственно.
    Ответ. 48,5 г.
18. Определите массу шестиводного кристаллогидрата хлорида кальция, который выпадет в осадок при охлаждении 400 г насыщенного при 30 °C раствора до 0 °C. Коэффициенты растворимости безводной соли при этих температурах равны 102 г на 100 г H_2O и 59,5 г на 100 г H_2O соответственно. Рассчитайте массовые доли соли в насыщенных растворах при 30 °C и при 0 °C.
    Ответ. 166,1 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; 50,5% и 37,3%.

19. Коэффициент растворимости KCl при 100 °C равен 24,1 г на 100 г H_2O, а при 0 °C — 7,35 г на 100 г H_2O. Какая масса KCl выпадет в осадок при охлаждении до 0 °C 1080 мл раствора с плотностью 1,05 г/мл, насыщенного при 100 °C. Рассчитайте массовые доли соли в насыщенных растворах при 100 °C и при 0 °C.
Ответ. 153 г, 19,4% и 6,85%.
20. При смешивании 80 г сульфата меди и 113 г воды образовался насыщенный раствор сульфата меди, и в осадок выпал пятиводный кристаллогидрат этой соли. Определите массы полученного раствора и выпавшего осадка, если массовая доля сульфата меди в насыщенном растворе составила 0,172.
Ответ. 93 г, 100 г.
21. Насыщенный при 80 °C раствор карбоната натрия массой 400 г охладили до 20 °C. Выпавший осадок смешали с избытком оксида кремния и прокалили. Определите объем образовавшегося углекислого газа. Растворимость безводного карбоната натрия при 20 °C составляет 21,5 г на 100 г H_2O, а при 80 °C 45,5 г на 100 г H_2O.
Ответ. 13,97 л.
22. В 100 мл воды растворили гидрид калия и получили раствор с массовой долей щелочи 5,39%. Определите объем соляной кислоты с массовой долей 7,3% и плотностью 1,01 г/мл, необходимый для нейтрализации полученного раствора щелочи.
Ответ. 49,5 мл.
23. К 100 г 10%-го раствора гидроксида калия добавили 50 мл воды и 26,2 г нитрида калия. Рассчитайте массовую долю гидроксида калия в полученном растворе.
Ответ. 25,23%.
24. Массовая доля безводного карбоната натрия в смеси с десятиводным кристаллогидратом этой соли равна 21,2%. К 200 г 5%-го раствора карбоната натрия добавили 100 г этой смеси и 50 г воды. Определите массовую долю карбоната натрия в полученном растворе.
Ответ. 17,26%.
25. Некоторый объем бромоводорода растворили в 300 мл раствора HBr с массовой долей 5,14% и плотностью 1,05 г/мл и получили раствор кислоты с массовой долей 19,96%. Рассчитайте массу осадка, выпавшего из полученного раствора, при добавлении к нему избытка раствора нитрата серебра.
Ответ. 172,96 г.
26. Кристаллический десятиводный карбонат натрия массой 28,6 г добавили к 250 г 8,48%-го раствора карбоната натрия. Определите объем углекислого газа, выделившегося при обработке полученного раствора избытком соляной кислоты.
Ответ. 6,72 л.
27. Оксид натрия растворили в 100 мл воды и получили раствор с массовой долей гидроксида 14,23%. Определите объем соляной кислоты с массовой долей 3,65% и плотностью 1,1 г/мл, необходимый для нейтрализации полученного раствора щелочи.
Ответ. 363,6 мл.
28. Образец железного купороса — семиводного кристаллогидрата сульфата железа(II) — массой 27,8 г растворили в 400 г 10%-го раствора

сульфата железа(II). Рассчитайте массу выпавшего осадка, после добавления к полученному раствору избытка раствора хлорида бария.
Ответ. 84,6 г.

29. Хлорид натрия растворили в воде при 80 °C и получили насыщенный раствор массой 150 г. Определите объем 10%-го раствора нитрата серебра с плотностью 1,05 г/мл, необходимого для полного осаждения хлорид-ионов из полученного раствора, если коэффициент растворимости хлорида натрия при этой температуре равен 24 г на 100 г воды.
Ответ. 802,6 мл.

30. К 250 г 10%-го раствора хлорида натрия добавили некоторое количество твердого NaCl и получили раствор с массовой долей соли 0,2. Рассчитайте массу осадка, выпавшего при добавлении к этому раствору избытка раствора нитрата серебра.
Ответ. 137,98 г.

31. Насыщенный раствор сульфита натрия был приготовлен путем прибавления необходимого количества соли к 150 мл воды. Раствор разделили на две части. К первой части добавили избыток концентрированной азотной кислоты и наблюдали выделение бурого газа. Во вторую порцию добавили 200 г раствора соляной кислоты, взятой в избытке. При этом объем газа, выделившегося из второй колбы, оказался равен объему газа, выделившегося из первой колбы. Определите массовую долю соли в конечном растворе во второй порции, если растворимость безводного сульфита натрия составляет 25,2 г на 100 г воды.
Ответ. $\omega(NaNO_3) = 7{,}77\%$.

Глава 10

КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения традиционно делят на простые, которые состоят из атомов одного элемента, и сложные, в состав которых входят атомы разных элементов (табл. 10.1). Простые вещества делят на металлы и неметаллы, а среди сложных веществ выделяют четыре основных класса: оксиды, основания, кислоты, соли.

10.1. Простые вещества

10.1.1. Металлы

Металлы — это в основном простые вещества, названия и символы которых совпадают с названиями образующих их элементов-металлов, хотя существуют и сложные вещества — ***интерметаллические соединения*** (интерметаллиды), такие как MgZn — цинкмагний, $AuPb_2$ — дисвинецзолото. Они обладают характерными *металлическими свойствами*, такими как высокие тепло- и электропроводность, высокая пластичность, ковкость и металлический блеск.

Таблица 10.1

Классификация неорганических веществ

Простые вещества		Неметаллы	H_2, O_2, O_3, N_2, P_4, S_8, Si, Cl_2, He
		Металлы	Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Fe, Cu, Cr
Сложные вещества	Оксиды	Кислотные	CO_2, SO_3, SO_2, N_2O_5, N_2O_3, P_2O_5, SiO_2
		Основные	Na_2O, K_2O, MgO, CaO, BaO, FeO
		Амфотерные	BeO, ZnO, PbO, SnO, H_2O, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3
		Несолеобразующие	CO, SiO, NO, N_2O
	Гидроксиды	Основания	NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Fe(OH)_2$
		Амфотерные гидроксиды	$Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
		Кислородсодержащие кислоты	H_2CO_3, H_2SO_4, H_2SO_3, HNO_3, H_3PO_4
	Бескислородные кислоты		HF, HCl, HBr, HI, H_2S
	Соли	Средние	$BaCO_3$, Li_2SO_4, NaCl, $Mg(NO_3)_2$
		Кислые	$NaHCO_3$, KHS, $CaHPO_4$, NaH_2PO_4
		Основные	$(CuOH)_2CO_3$, $Ni(OH)NO_3$, Ca(OH)Cl
		Комплексные	$Na[Al(OH)_4]$, $K_4[Fe(CN)_6]$
		Двойные	$KAl(SO_4)_2$, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$
		Смешанные	Ca(OCl)Cl

Металлы легко отдают электроны в химических реакциях, образуя положительно заряженные ионы. Способность к окислению можно определить по ряду активности металлов.

В зависимости от плотности металлы делят на легкие (плотность 0,5–5 г/см^3) и тяжелые (5–22,5 г/см^3). Самым легким металлом является литий, самыми тяжелыми — осмий и иридий.

В природе металлы встречаются в основном в виде соединений — оксидов или солей. Исключение составляют такие малоактивные металлы, как серебро, золото, платина, которые встречаются в самородном состоянии.

Все способы получения металлов основаны на процессах их восстановления из природных соединений.

Наиболее активные металлы — щелочные и щелочноземельные металлы, а также алюминий — получают электролизом расплавов.

Менее активные металлы можно получать электролизом растворов их солей. Этот способ получения металлов называют *электрометаллургией*. Таким образом получают чистые железо и медь:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cu + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$$

Из оксидных руд металлы получают восстановлением оксидов металлов углем, оксидом углерода(II), водородом, более активными металлами или другими восстановителями (*пирометаллургия*):

$$ZnO + C \xrightarrow{t^\circ} Zn + CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3CO_2$$

$$WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} W + 3H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 2Cr + Al_2O_3$$

$$2Cu_2O + CuS \xrightarrow{t^\circ} 4Cu + SO_2$$

Сульфидные руды перед восстановлением обычно подвергают обжигу, переводя их в оксиды:

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO + 2SO_2$$

10.1.2. Неметаллы

Неметаллы — это простые вещества, образованные элементами-неметаллами, названия и символы которых также совпадают с названиями соответствующих элементов-неметаллов. Простые неметаллические вещества, а также их соединения обычно содержат ковалентные связи. В свободном виде неметаллы могут быть газами (кислород, азот), жидкостями (бром) и твердыми (иод, фосфор, сера) веществами. Неметаллы встречаются в природе в свободном состоянии (азот, сера), но чаще находятся в химически связанном виде.

Неметаллы обычно принимают электроны в химических реакциях, образуя отрицательно заряженные ионы, но могут и отдавать электроны в реакциях с более активными неметаллами.

10.2. Сложные вещества

10.2.1. Оксиды. Классификация, способы получения, физические и химические свойства

Наиболее простым по составу классом неорганических соединений являются оксиды.

Оксиды — это химические соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород со степенью окисления −2. Бинарные соединения, в которые входит кислород со степенью окисления −1, называются ***пероксидами***, например H_2O_2 — пероксид водорода, Na_2O_2 — пероксид натрия.

Если элемент образует с кислородом одно соединение, то его называют оксидом соответствующего элемента: Li_2O — оксид лития, MgO — оксид магния. Если элемент может образовать несколько оксидов, то после символа или названия элемента указывается степень его окисления (римской цифрой в скобках): SO_2 — оксид серы(IV), SO_3 — оксид серы(VI). Возможно употребление систематической номенклатуры, требующей полного отражения состава соединения: P_2O_5 — дифосфора пентаоксид, Mn_2O_7 — димарганца гептаоксид. У многих оксидов существуют и тривиальные названия: SO_2 — сернистый газ, CO — угарный газ (табл. 10.2).

Таблица 10.2

Оксиды некоторых неметаллов и их номенклатурные и тривиальные названия

Оксид	Название
CO	Оксид углерода(II), угарный газ
CO_2	Оксид углерода(IV), углекислый газ
N_2O	Оксид азота(I), закись азота, веселящий газ
NO	Оксид азота(II)
N_2O_3	Оксид азота(III), азотистый ангидрид
NO_2	Оксид азота(IV)
N_2O_5	Оксид азота(V), азотный ангидрид
P_2O_3	Оксид фосфора(III), фосфористый ангидрид
P_2O_5	Оксид фосфора(V), фосфорный ангидрид
SO_2	Оксид серы(IV), сернистый газ, сернистый ангидрид
SO_3	Оксид серы(VI), серный ангидрид
SiO_2	Оксид кремния(IV), кремниевый ангидрид, кремнезем

По способности образовывать соли с кислотами или основаниями при обычных температурах оксиды делятся на *солеобразующие* (MgO, ZnO, SO_2 и др.) и несолеобразующие, или *индифферентные* (CO, NO, N_2O и др.). В свою очередь, солеобразующие оксиды подразделяют на осно́вные, кислотные и амфотерные.

Осно́вными называются оксиды, которым соответствуют гидроксиды осно́вного характера (основания) и которые образуют соли при

взаимодействии с кислотами или кислотными оксидами. Все они являются оксидами металлов (Na_2O, MgO, Ag_2O):

$MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$

$MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$

Большинство осно́вных оксидов не растворяются в воде и не взаимодействуют с ней. Соответствующие им основания получают косвенным путем.

Кислотными называются оксиды, которым соответствуют гидроксиды кислотного характера (кислоты) и которые образуют соли с основаниями или осно́вными оксидами. Это оксиды неметаллов (SO_2, CO_2, P_2O_5), а также оксиды металлов с высокими степенями окисления (CrO_3, Mn_2O_7):

$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$

$SO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4$

Большинство кислотных оксидов растворяются в воде и взаимодействуют с ней с образованием кислородсодержащих кислот, поэтому их часто называют *ангидридами* соответствующих кислот:

SO_3 +	$H_2O \rightarrow$	H_2SO_4
серный ангидрид		серная кислота

Некоторые оксиды в зависимости от условий могут присоединять разное число молекул воды, образуя мета- и ортокислоты. Способность образовывать мета- или ортогидроксиды зависит от радиуса атома: чем меньше радиус, тем устойчивее мета-форма. Например, радиус атома N меньше радиуса атома P, поэтому при гидратации N_2O_5 образуется только один гидроксид:

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ (азотная кислота, мета-форма)

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$ (метафосфорная кислота)

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ (ортофосфорная кислота)

Кислотные оксиды, содержащие атом элемента в промежуточной степени окисления (NO_2), при взаимодействии с водой образуют смесь двух кислот, а с основаниями или осно́вными оксидами — смесь соответствующих солей:

$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$

$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$

Амфотерными называются оксиды, образующие соли и с кислотами, и с основаниями:

$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$

$ZnO + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2 + H_2O$

$ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

К ним относятся BeO, ZnO, PbO, SnO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3.

Физические свойства оксидов

Все основные и амфотерные оксиды являются твердыми веществами, имеющими ионную (для *s*-металлов) или ионную со значительной ковалентностью (для *p*- и *d*-металлов) кристаллическую решетку и вследствие этого высокие температуры плавления. Кислотные оксиды, как правило, имеют молекулярное строение, поэтому их температуры плавления и кипения невысоки: CO_2 и SO_2 — газы, SO_3 — летучая жидкость, P_2O_5 — твердое вещество с относительно невысокой температурой плавления. Исключение составляет SiO_2, который вследствие своего атомного строения является тугоплавким материалом.

Получение оксидов

1. Взаимодействие простых веществ с кислородом при комнатной или повышенной температуре:

$S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2\uparrow$ (горение)

$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO$ (медленное окисление)

$4Al + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Al_2O_3$

2. Окисление сложных веществ кислородом:

$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + 2H_2O$ (горение)

$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$ (обжиг)

$2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{V_2O_5} 2SO_3$

3. Окисление простых и сложных веществ другими окислителями:

$6Na + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 3Na_2O + 2Al$

$3S + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

$Cu + 4HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$

$2FeS_2 + 14H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Fe_2(SO_4)_3 + 15SO_2\uparrow + 14H_2O$

4. Термическое разложение сложных веществ (солей, оснований, кислот):

$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$

$Ni(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} NiO + H_2O$

$H_2SO_3 \xrightarrow{t^\circ} SO_2\uparrow + H_2O$

5. Взаимодействие солей неустойчивых кислородсодержащих кислот с сильными кислотами и с кислотными или амфотерными оксидами:

$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$

$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

$K_2CO_3 + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 2KAlO_2 + CO_2\uparrow$

6. Восстановление высших оксидов до низших:

$CO_2 + C \xrightarrow{t^\circ} 2CO$

$Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^\circ} 2FeO + CO_2$

Химические свойства кислотных оксидов

1. Большинство кислотных оксидов реагируют с водой с образованием кислородсодержащих кислот. Некоторые кислотные оксиды, например SiO_2, не растворяются в воде и с ней не взаимодействуют. Соответствующие им кислоты получают косвенным путем.

2. Кислотные оксиды взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами с образованием солей:

$CO_2 + CaO \rightarrow CaCO_3$

$3SO_3 + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2(SO_4)_3$

3. Все кислотные оксиды реагируют со щелочами с образованием соли и воды:

$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

Следует отметить, что в избытке кислотного оксида, соответствующего многоосновной кислоте, возможна дальнейшая реакция с образованием кислой соли:

$CO_2 + H_2O + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3$

4. При сплавлении нелетучие оксиды способны вытеснять более летучие кислотные оксиды из их солей:

$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

5. Некоторые кислотные оксиды при нагревании взаимодействуют с простыми веществами-восстановителями:

$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t^\circ} Si + 2CO$

$CO_2 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + C$

6. Некоторые кислотные оксиды разлагаются при нагревании:

$4CrO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$

Химические свойства основных оксидов

1. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с водой с образованием растворимых оснований (щелочей):

$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$

2. Основные оксиды реагируют с кислотными и амфотерными оксидами с образованием солей:

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

$Na_2O + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2$

3. Все основные оксиды реагируют с кислотами с образованием соли и воды:

$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$

4. Основные оксиды взаимодействуют с кислыми солями с образованием средних солей и воды:

$Na_2O + 2NaHSO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + H_2O$

5. Под действием различных восстановителей основные оксиды способны восстанавливаться до металлов:

$3FeO + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3Fe + Al_2O_3$

$CuO + H_2 \xrightarrow{t^\circ} Cu + H_2O$

$3CuO + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ} 3Cu + N_2\uparrow + 3H_2O$

$FeO + CO \xrightarrow{t^\circ} Fe + CO_2\uparrow$

6. Оксиды металлов, стоящих в ряду активности правее меди, при нагревании разлагаются на металл и кислород:

$2HgO \xrightarrow{t^\circ} 2Hg + O_2\uparrow$

Химические свойства амфотерных оксидов

1. Амфотерные оксиды реагируют с кислотными и основными оксидами с образованием солей:

$ZnO + SO_3 \rightarrow ZnSO_4$

$ZnO + Na_2O \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2$

2. Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды:

$ZnO + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + H_2O$

В этих реакциях они проявляют свойства основных оксидов.

3. При сплавлении амфотерных оксидов с твердыми щелочами они проявляют свойства кислотных оксидов и образуют соответствующие соли и воду:

$ZnO + 2NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$

При взаимодействии с водными растворами щелочей образуются комплексные соли:

$ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

$Cr_2O_3 + 6NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na_3[Cr(OH)_6]$

4. Под действием различных восстановителей амфотерные оксиды способны восстанавливаться до металла:

$ZnO + C \xrightarrow{t^\circ} Zn + CO\uparrow$

$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3CO_2\uparrow$

$Cr_2O_3 + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Cr + 3H_2O\uparrow + N_2\uparrow$

5. При сплавлении с солями амфотерные оксиды вытесняют летучие кислотные оксиды из солей:

$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow$

10.2.2. Основания. Классификация, способы получения и химические свойства. Щелочи. Амфотерные гидроксиды

Металлы образуют трехэлементные соединения — гидроксиды с общей формулой $Me(OH)_n$, называемые основаниями.

Основаниями называют сложные вещества, состоящие из атомов металла (Me) и одной или нескольких гидроксильных групп (OH). С точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса основания — это электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы.

Причина диссоциации оснований по типу $Me(OH)_n \rightarrow Me^{n+} + nOH^-$ заключается в значительном смещении электронной плотности связи Me–O в сторону кислорода, что ослабляет эту связь и способствует диссоциации с отщеплением гидроксид-иона. Возрастание степени окисления атома металла препятствует такому же смещению электронной плотности в гидроксиде. В результате вероятность его диссоциации по осно́вному механизму будет уменьшаться, а вероятность диссоциации по кислотному механизму — увеличиваться, например: $Fe(OH)_2$ — основание, а $Fe(OH)_3$ — амфотерный гидроксид.

Названия оснований строятся из слова «гидроксид» и названия соответствующего металла с указанием степени его окисления (постоянная степень окисления не указывается): KOH — гидроксид калия, $Ba(OH)_2$ — гидроксид бария, $Fe(OH)_2$ — гидроксид железа(II), или дигидроксид железа, $Fe(OH)_3$ — гидроксид железа(III), или тригидроксид железа.

По отношению к воде все основания делят на *растворимые* (щелочи) и *нерастворимые*. Растворимыми основаниями являются гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также аммиак. Гидроксиды других металлов являются нерастворимыми основаниями: $Mg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ и др.

По числу гидроксильных групп основания подразделяют на *однокислотные* (NaOH) и *многокислотные*: $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$. Отметим, что трехкислотные основания часто являются амфотерными, т. е. проявляющими одновременно свойства основания и кислоты.

По способности к диссоциации в водных растворах основания делятся на *сильные* и *слабые*. Сильные основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов) диссоциируют практически полностью и в водном растворе существуют в виде ионов:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$Ca(OH)_2 \rightarrow CaOH^+ + OH^-$ (первая ступень диссоциации, $\alpha = 1$)

$CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$ (вторая ступень диссоциации, $\alpha \approx 0{,}5$)

Слабые основания диссоциируют в водных растворах лишь в незначительной степени:

$NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ ($\alpha < 3\%$ при $c = 1$ моль/л)

$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn(OH)^+ + OH^-$

$Zn(OH)^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + OH^-$

Получение оснований

1. Гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов можно получить взаимодействием либо самого металла, либо его оксида с водой:

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

2. Основным промышленным способом получения гидроксидов щелочных металлов является электролиз водных растворов их галогенидов, чаще хлоридов:

$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$

3. Основания образуются при гидролизе бинарных соединений (гидридов, нитридов, фосфидов, карбидов и некоторых сульфидов) ряда металлов:

$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$

$Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3\uparrow$

$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$

$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

4. Нерастворимые основания получают в основном в результате обменных реакций солей со щелочами:

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

5. Гидроксид аммония получают растворением аммиака в воде:

$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

Химические свойства щелочей

1. Присутствие гидроксид-ионов в растворах щелочей обусловливает изменение окраски индикаторов. Фенолфталеин окрашивается в малиновый цвет, лакмус — в синий, метиловый оранжевый — в желтый.

2. Щелочи реагируют с кислотами (реакция нейтрализации), кислыми солями и амфотерными гидроксидами:

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

$NaOH + NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$Cr(OH)_3 + NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} NaCrO_2 + 2H_2O\uparrow$

$Cr(OH)_3 + 3NaOH_{(р\text{-}р)} \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$

3. Щелочи способны взаимодействовать с кислотными и амфотерными оксидами:

$CO_{2\,(изб.)} + NaOH \rightarrow NaHCO_3$

$CO_2 + 2NaOH_{(изб.)} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$ZnO + 2NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$

$ZnO + 2NaOH_{(р\text{-}р)} + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

4. При взаимодействии щелочей с солями образуются нерастворимые или более слабые основания:

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$FeCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$

$NH_4Cl_{(тв)} + NaOH_{(конц.)} \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$

5. В растворах щелочей растворяются некоторые металлы (Al, Zn, Be) с образованием комплексных солей и выделением водорода:

$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

6. Некоторые неметаллы также взаимодействуют с растворами щелочей. Так, растворение хлора в щелочи в зависимости от температуры протекает с образованием различных продуктов:

$Cl_2 + 2NaOH_{(хол.\ р\text{-}р)} \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

$3Cl_2 + 6NaOH_{(гор.\ р\text{-}р)} \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

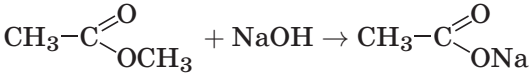
7. Гидроксиды щелочноземельных металлов разлагаются при нагревании:

$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaO + H_2O$

8. Водные или спиртовые растворы щелочей реагируют с целым рядом органических соединений (галогенопроизводными, фенолами, карбоновыми кислотами, сложными эфирами):

$C_2H_5Br + NaOH_{(водн.\ р\text{-}р)} \rightarrow C_2H_5OH + NaBr$

$C_2H_5Br + NaOH_{(спирт.\ р\text{-}р)} \xrightarrow{t^\circ} CH_2{=}CH_2 + NaBr + H_2O$



Химические свойства нерастворимых оснований

1. Нерастворимые в воде основания растворяются в кислотах с образованием солей:

$Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$

2. При нагревании нерастворимые основания разлагаются на оксид металла и воду:

$Ni(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} NiO + H_2O$

Химические свойства амфотерных гидроксидов

Амфотерные гидроксиды можно представить в виде кислотной формы, способной реагировать с основаниями, или осно́вной формы, реагирующей с кислотами (табл. 10.3).

Таблица 10.3

Кислотные и осно́вные формы амфотерных оксидов

Кислотная форма гидроксида	Амфотерный оксид	Осно́вная форма гидроксида
$H_2ЭO_2$	BeO, ZnO, SnO	$Э(OH)_2$
$H_3ЭO_3$ (орто-форма) $HЭO_2$ (мета-форма)	Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3	$Э(OH)_3$ или $ЭO(OH)$

1. Амфотерные гидроксиды взаимодействуют как с кислотами, так и с кислотными оксидами с образованием солей:

   $Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O$

   $Zn(OH)_2 + SO_3 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

2. Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами и основными оксидами зависит от условий проведения реакции. При сплавлении образуются соли соответствующих безводных кислот, например:

   $2Cr(OH)_3 + CaO \xrightarrow{t^\circ} Ca(CrO_2)_2 + 3H_2O\uparrow$ (метахромит кальция)

   $Cr(OH)_3 + NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} NaCrO_2 + 2H_2O\uparrow$ (метахромит натрия)

   При взаимодействии с водными растворами сильных оснований образуются гидроксокомплексы:

   $Cr(OH)_3 + 3NaOH_{(р\text{-}р)} \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$

3. При нагревании амфотерные гидроксиды разлагаются на оксид и воду:

   $2Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3H_2O\uparrow$

10.2.3. Кислоты. Классификация, способы получения, физические и химические свойства

Кислотами называют сложные вещества, состоящие из атомов водорода, способных замещаться на металл, и кислотных остатков. С позиции теории электролитической диссоциации Аррениуса кислотами называют электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода.

По составу кислоты подразделяют на *бескислородные* (HCl, H_2S и др.), являющиеся растворами в воде водородных соединений неметаллов, и *кислородсодержащие* (H_2SO_4, HNO_3) — гидроксиды кислотных оксидов.

По числу атомов водорода, способных замещаться на металл, кислоты делят на *одноосновные* (HCl) и *многоосновные*: двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т. д.

По способности диссоциировать в водном растворе кислоты делят на *сильные*, которые диссоциируют практически полностью, и *слабые*, которые диссоциируют в малой степени. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. К сильным относятся галогеноводородные кислоты (за исключением HF), HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, к слабым — HF, H_2S, а также большинство многоосновных кислородсодержащих кислот.

Иногда отдельно выделяют кислоты-окислители: HNO_3, $H_2SO_{4\,(конц.)}$ — и кислоты-восстановители: HI, H_2S, в которых окислителем или восстановителем является кислотообразующий элемент.

Названия бескислородных кислот составляют из названия элемента, образующего кислоту, с добавлением соединительной гласной «о» и слова «водородная»: HF — фтороводородная кислота, H_2S — сероводородная кислота (табл. 10.4).

Таблица 10.4

Кислоты, кислотные остатки и их названия

Кислота	Название	Кислотный остаток (анион)
HF	Фтороводородная (плавиковая)	F^- — фторид
HCl	Хлороводородная (соляная)	Cl^- — хлорид
HBr	Бромоводородная	Br^- — бромид
HI	Иодоводородная	I^- — иодид
HCN	Циановодородная (синильная)	CN^- — цианид
HNO_3	Азотная	NO_3^- — нитрат
HNO_2	Азотистая	NO_2^- — нитрит
$HClO_4$	Хлорная	ClO_4^- — перхлорат
$HMnO_4$	Марганцевая	MnO_4^- — перманганат
H_2SiO_3	Кремниевая	SiO_3^{2-} — силикат
H_2SO_4	Серная	HSO_4^- — гидросульфат
		SO_4^{2-} — сульфат
H_2SO_3	Сернистая	HSO_3^- — гидросульфит
		SO_3^{2-} — сульфит
H_2S	Сероводородная	HS^- — гидросульфид
		S^{2-} — сульфид
H_2CO_3	Угольная	HCO_3^- — гидрокарбонат
		CO_3^{2-} — карбонат
H_2CrO_4	Хромовая	CrO_4^{2-} — хромат
$H_2Cr_2O_7$	Дихромовая	$Cr_2O_7^{2-}$ — дихромат
H_3PO_4	Ортофосфорная (фосфорная)	$H_2PO_4^-$ — дигидрофосфат
		$H_2PO_4^{2-}$ — гидрофосфат
		PO_4^{3-} — фосфат

Названия кислородсодержащих кислот образуются от названия элемента с добавлением суффикса «н», «ов» или «ев», если элемент имеет высшую степень окисления: H_2SO_4 — серная кислота, H_2CrO_4 — хромовая кислота, $HMnO_4$ — марганцевая кислота. По мере понижения степени окисления центрального атома меняется суффикс в названии: «оват», «ист», «оватист», например, $HClO_4$ — хлорная, $HClO_3$ — хлорноватая, $HClO_2$ — хлористая, HClO — хлорноватистая кислота. С понижением степени окисления элемента сила кислородсодержащей кислоты убывает.

Названия кислот, содержащих в своем составе разное число молекул воды, приходящихся на одну молекулу оксида, получают добавлением приставки «мета-» (меньшее) или «орто-» (большее), а являющихся димерами, т. е. образованных двумя спаренными молекулами кислоты, — приставки «пиро-» или «ди-». Например, HPO_3 — метафосфорная, H_3PO_4 — ортофосфорная, $H_4P_2O_7$ — пирофосфорная (дифосфорная) кислота.

Получение кислот

1. Бескислородные кислоты могут быть получены реакцией простых веществ с водородом с последующим растворением продукта в воде:

   $H_2 + Cl_2 \xrightarrow[\text{или } h\nu]{t^\circ} 2HCl$

2. Взаимодействием кислотного оксида с водой получают кислородсодержащие кислоты:

   $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

   $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$

3. Вытеснением более слабой или более летучей кислоты более сильной или менее летучей кислотой:

   $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$

   $NaCl_{(тв)} + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

4. В результате обменных реакций в растворе, приводящих к выпадению осадка:

   $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

5. Окислением некоторых веществ кислотами-окислителями:

   $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$

Химические свойства кислот

1. Наличие ионов водорода в растворах кислот обусловливает их кислый вкус и изменение окраски индикаторов: лакмус краснеет, метиловый оранжевый становится розовым.
2. Кислоты взаимодействуют с основными и амфотерными оксидами с образованием солей:

   $CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

   $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

3. С основаниями и амфотерными гидроксидами кислоты реагируют с образованием солей (при недостатке кислоты могут образовываться основные соли, а при избытке кислоты — кислые соли):

   $\left.\begin{array}{l} HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \\ 3H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \end{array}\right\}$ (образование средних солей)

   $HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(OH)Cl + H_2O$ (образование основной соли)

   $H_2SO_3 + NaOH \rightarrow NaHSO_3 + H_2O$ (образование кислой соли)

4. Кислоты могут реагировать с солями при условии, что при этом образуется более слабая кислота, выделяется газообразное вещество или выпадает осадок:

$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$

$NaCl_{(тв)} + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

При взаимодействии кислот с основными солями образуются средние соли, а при взаимодействии со средними солями многоосновных кислот могут образовываться кислые соли:

$Mg(OH)Cl + HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$

$Na_2SO_3 + H_2SO_3 \rightarrow 2NaHSO_3$

5. Растворы кислот реагируют с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений левее водорода, при этом окислителем является катион H^+:

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$

Взаимодействие кислот с металлом зависит от природы кислоты и ее концентрации. Например, из азотной кислоты любой концентрации, а также из концентрированной серной кислоты ни один металл не вытесняет водород, так как окислителями в них являются атомы азота и серы соответственно. При этом некоторые металлы (Al, Fe, Cr) *пассивируются* — покрываются еще более плотной защитной пленкой соответствующего оксида, предохраняющей их от дальнейшей реакции.

6. Кислоты-окислители могут взаимодействовать с некоторыми металлами, стоящими в ряду активности правее водорода, и с некоторыми неметаллами:

$2H_2SO_{4\,(конц.)} + Cu \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$2H_2SO_{4\,(конц.)} + S \xrightarrow{t^\circ} 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

$4HNO_{3\,(разб.)} + 3Ag \rightarrow 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

$5HNO_{3\,(конц.)} + P \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$

7. Некоторые кислоты неустойчивы и разлагаются либо при попытке выделения, либо при нагревании:

$H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$

$H_2SO_3 \rightarrow H_2O + SO_2\uparrow$

8. С водой некоторые кислоты образуют гидраты:

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \cdot H_2O$

9. Многие кислоты реагируют со спиртами (при реакции галогеноводородных кислот образуются галогенопроизводные, с участием кислородсодержащих кислот — сложные эфиры):

$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$

$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightleftarrows C_2H_5OSO_3H + H_2O$

10.2.4. Соли, их классификация, номенклатура, способы получения и химические свойства. Кристаллогидраты

Солями называют сложные вещества, состоящие из атомов металла и кислотных остатков. С точки зрения теории электролитической диссоциации соли — электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов или аммония и анионы кислотных остатков.

Среди солей различают средние, кислые, осно́вные, двойные, смешанные и комплексные.

Средние соли можно рассматривать как продукты полного замещения атомов водорода кислоты на металл или ион аммония.

Названия солей складываются из названий катионов и анионов. Названия бескислородных анионов образуются при добавлении суффикса «-ид» к корню латинского названия элемента, например $MgCl_2$ — хлорид магния, Na_2S — сульфид натрия.

Названия анионов кислородсодержащих кислот с разной степенью окисления центрального атома, если степеней только две, включают суффикс «-ат» (высокая степень окисления) или «-ит» (низкая степень окисления), например, Na_2SO_4 — сульфат натрия, Na_2SO_3 — сульфит натрия. Если степеней окисления больше двух, то добавляется приставка «пер-» (выше высокой) или «гипо-» (ниже низкой), например $NaClO_4$ — перхлорат натрия, $NaClO_3$ — хлорат натрия, $NaClO_2$ — хлорит натрия, $NaClO$ — гипохлорит натрия.

Кислые соли можно рассматривать как продукты неполного замещения атомов водорода многоосновных кислот на металл или ион аммония. При построении их названия перед названием аниона добавляется приставка «гидро-», например $NaHCO_3$ — гидрокарбонат натрия, при этом число ионов водорода указывается греческими числительными, например, $NH_4H_2PO_4$ — дигидрофосфат аммония.

Осно́вные соли можно рассматривать как продукты неполного замещения на кислотные остатки гидроксильных групп многокислотных оснований. При построении их названия перед названием катиона металла добавляется приставка «гидроксо-», например $MgOHCl$ — хлорид гидроксомагния, $(CuOH)_2CO_3$ — карбонат гидроксомеди, $Fe(OH)_2Cl$ — хлорид дигидроксожелеза(III).

Двойные соли содержат катионы различных металлов при одном кислотном остатке: $NaCr(SO_4)_2$ — сульфат хрома(III) натрия, $NH_4Al(SO_4)_2$ — сульфат алюминия аммония.

Смешанными солями называют соли, содержащие различные кислотные остатки при одном катионе металла, например $Ca(ClO)Cl$ — хлорид гипохлорит кальция, или хлорная известь.

Получение солей

1. Прямое взаимодействие металла с неметаллом:

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

$2Al + 3Br_2 \rightarrow 2AlBr_3$

2. Взаимодействие металла с кислотой:

$Mg + H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow MgSO_4 + H_2\uparrow$

$Cu + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

3. Взаимодействие некоторых металлов (Be, Zn, Al) с растворами щелочей:

$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$

4. Вытеснение менее активного металла из соли более активным:

$Fe + CuSO_4 \rightarrow Cu + FeSO_4$

5. Взаимодействие некоторых неметаллов с растворами щелочей:

$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$

$Cl_2 + 2NaOH_{(хол.\ р\text{-}р)} \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$

$3Cl_2 + 6NaOH_{(гор.\ р\text{-}р)} \rightarrow 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

6. Взаимодействие некоторых неметаллов с солями бескислородных кислот:

$Cl_2 + 2KBr \rightarrow Br_2 + 2KCl$

7. Взаимодействие основ́ных или амфотерных оксидов с кислотными оксидами:

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$

$3ZnO + P_2O_5 \rightarrow Zn_3(PO_4)_2$

8. Сплавление основ́ных оксидов с амфотерными оксидами:

$Na_2O + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2$

9. Взаимодействие основ́ных или амфотерных оксидов с кислотами:

$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O$

$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

10. Взаимодействие кислотных или амфотерных оксидов с основаниями:

$CO_{2\,(изб.)} + NaOH \rightarrow NaHCO_3$

$CO_2 + 2NaOH_{(изб.)} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$ZnO + 2NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$

$ZnO + 2NaOH_{(р\text{-}р)} + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$

11. Взаимодействие аммиака или аминов с кислотами:

$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$

$2CH_3NH_2 + H_2SO_4 \rightarrow [CH_3NH_3]_2SO_4$

12. Взаимодействие оснований или амфотерных гидроксидов с кислотами:

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$

13. Взаимодействие амфотерных гидроксидов со щелочами:

$Cr(OH)_3 + NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} NaCrO_2 + 2H_2O\uparrow$

$Cr(OH)_3 + 3NaOH_{(р\text{-}р)} \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$

14. Взаимодействие кислот с солями:

$H_2SO_{4\,(конц.)} + NaCl_{(тв)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

$Na_2S + H_2S \rightarrow 2NaHS$

15. Взаимодействие солей со щелочами:

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$FeCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$

$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

16. Взаимодействие солей между собой при условии выпадения осадка или выделения газа:

$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$

17. Термическое разложение некоторых солей:

$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$

Химические свойства солей

1. Практически все соли — сильные электролиты; при растворении в воде они диссоциируют на ионы:

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

Кислые и основные соли диссоциируют ступенчато:

$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$ $\qquad$ $HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

$MgOHCl \rightarrow MgOH^+ + Cl^-$ $\qquad$ $MgOH^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$

2. Соли вступают в реакции замещения. Более активный металл может вытеснять менее активный металл из раствора его соли (в эту реакцию не вступают металлы, реагирующие с водой, а также их соли):

$Fe + CuSO_4 \rightarrow Cu + FeSO_4$

Более активный неметалл (галоген) может вытеснять менее активный неметалл из солей бескислородных кислот:

$Cl_2 + 2KBr \rightarrow Br_2 + 2KCl$

3. Многие соли с водой способны образовывать кристаллогидраты:

$$\underset{\text{медный купорос}}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} \leftarrow CuSO_4 + 5H_2O$$

4. Соли, образованные слабыми кислотами и (или) слабыми основаниями в водных растворах, подвергаются обратимому или полному гидролизу (см. гл. 14).

5. Кислотные и амфотерные оксиды при нагревании могут вытеснять из солей более летучие оксиды:

$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$

$Na_2CO_3 + ZnO \xrightarrow{t^\circ} Na_2ZnO_2 + CO_2\uparrow$

6. Основные оксиды при взаимодействии с кислыми солями могут образовывать средние соли:

$Na_2O + 2NaHSO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + H_2O$

7. Кислоты могут вытеснять из солей более летучие или более слабые кислоты:

$H_2SO_{4\,(конц.)} + NaCl_{(тв)} \rightarrow NaHSO_4 + HCl\uparrow$

$HCl + CH_3COONa \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

При действии кислоты на среднюю соль может образоваться кислая соль:

$Na_2CO_3 + H_2CO_3 \rightarrow 2NaHCO_3$

8. Щелочи могут осаждать из растворов солей малорастворимые или нерастворимые основания либо амфотерные гидроксиды:

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$

$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

9. При действии на соли аммония концентрированных растворов щелочей выделяется аммиак:

$NH_4Cl_{(тв)} + NaOH_{(конц.)} \rightarrow NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$

10. При взаимодействии щелочей с кислыми солями образуются средние соли:

$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

11. Соли могут взаимодействовать между собой, если происходит выпадение осадка, образуется слабый электролит или выделяется газ:

$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SO_4 + HCl\uparrow$

$3Na_2CO_3 + 2AlCl_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$

12. Некоторые соли разлагаются при нагревании. Термически относительно устойчивы галогениды, сульфиды, силикаты, сульфаты и фосфаты (за исключением солей аммония). Соли аммония обычно разлагаются на аммиак и кислоту, например:

$NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$

$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$

При разложении нитрата, нитрита и дихромата аммония происходят окислительно-восстановительные реакции:

$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^\circ} N_2O\uparrow + 2H_2O$

$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 2H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + Cr_2O_3 + 4H_2O$

Все нитраты термически неустойчивы. Нитраты щелочных (кроме лития) металлов при нагревании разлагаются на нитриты и кислород:

$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$

Нитраты остальных металлов, стоящих в ряду активности левее меди, включая ее, разлагаются на оксиды, оксид азота(IV) и кислород:

$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Нитраты металлов, стоящих в ряду активности правее меди, разлагаются на металл, оксид азота(IV) и кислород:

$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Гидрокарбонаты всех металлов уже при небольших температурах разлагаются на карбонат, углекислый газ и воду:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Из карбонатов термически устойчивы лишь карбонаты щелочных металлов, все остальные карбонаты при нагревании разлагаются на оксид металла и оксид углерода(IV) за исключением карбонатов металлов, стоящих в ряду активности правее меди, — они разлагаются на металл, углекислый газ и кислород:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$$

$$2HgCO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Hg + 2CO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Термическим разложением перхлората калия, перманганата калия или хлората калия в присутствии оксида марганца(IV) в лаборатории получают кислород:

$$KClO_4 \xrightarrow{t^\circ} KCl + 2O_2\uparrow$$

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2/t^\circ} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Более подробную информацию о термической устойчивости и продуктах разложения других солей можно получить в разделах этой книги, относящихся к химическим свойствам соответствующих элементов.

10.2.5. Комплексные соединения

Комплексные (координационные) соединения (комплексы) — устойчивые химические соединения сложного состава, существующие как в кристаллическом состоянии, так и в растворе, в которых по меньшей мере одна ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму.

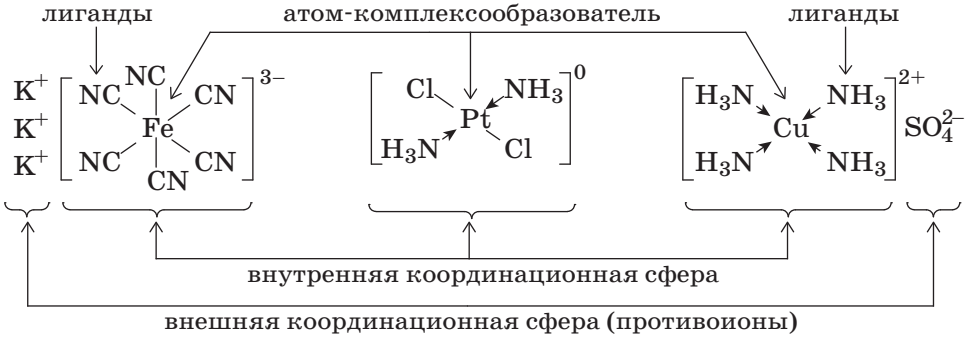
Согласно современным представлениям, в структуре большинства комплексных соединений можно выделить ***центральный атом-комплексообразователь***, в непосредственной близости от которого располагается некоторое число противоположно заряженных ионов или нейтральных молекул, называемых ***лигандами***[*)] В роли центрального атома может выступать атом или ион практически любого химического элемента, однако чаще всего им является катион металла (Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} и т. п.), неметалл в положительной степени окисления (B^{+3}, Si^{+4}, P^{+5}) или нейтральный атом переходного элемента (Fe, Cr, Mn). Типичными лигандами являются вода H_2O, аммиак NH_3, монооксид углерода CO, гидроксид-

[*)] От лат. *ligare* — связывать. Ранее лиганды иногда называли *аддендами* (от лат. *addendum* — добавляемый).

ион OH^-, анионы галогенов (F^-, Cl^-, Br^-, I^-) и других кислот (CN^-, SCN^-, NO_2^-, $S_2O_3^{2-}$ и т. п.), а также различные органические соединения.

Каждый лиганд имеет один или несколько ***координирующих атомов***, в роли которых обычно выступают атомы азота, кислорода, серы и других неметаллов, непосредственно образующие координационные связи с центральным атомом.

Лиганды связаны с центральным атомом ковалентными связями и образуют его ***внутреннюю координационную сферу***. Если сумма зарядов центрального атома и лигандов равна нулю, то координационное соединение представляет собой нейтральную молекулу. В других случаях образуется ***комплексный ион***, заряд которого компенсируется одним или несколькими ***противоионами***, образующими ***внешнюю координационную сферу*** центрального атома.



Строение координационных соединений (слева направо): калия гексацианоферрат(III), дихлородиаминплатина(II), тетраамминмеди(II) сульфат

При записи формул комплексных соединений внутреннюю координационную сферу принято заключать в квадратные скобки.

Реакции, в результате которых образуются координационные соединения или ионы, называются ***реакциями комплексообразования***. Так, взаимодействие сульфата меди(II) с избытком аммиака приводит к соответствующему комплексу:

$$CuSO_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]SO_4$$

или в ионной форме

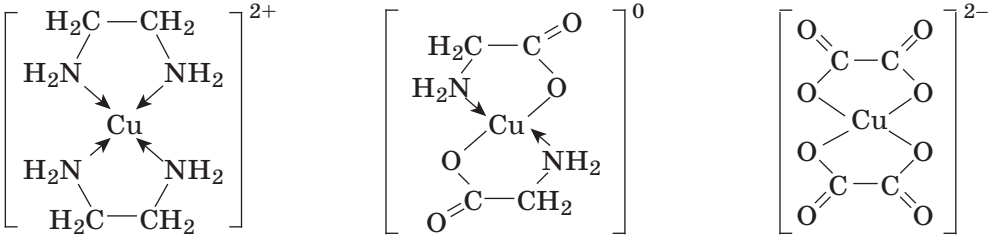
$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

Общее число σ-связей, образуемых центральным атомом *со всеми* окружающими его лигандами, называется ***координационным числом (КЧ)*** данного атома, а число σ-связей, образуемых одним лигандом с центральным атомом — ***дентатностью*** данного лиганда. Так, катион Fe^{3+} в калия гексацианоферрате(III) образует шесть σ-связей с группами CN^-, поэтому координационное число железа в соединении $K_3[Fe(CN)_6]$ равно 6. В то же время каждый лиганд CN^- образует одну σ-связь с центральным атомом, поэтому дентатность цианид-иона равна единице. Лиганды такого типа назы-

ваются ***монодентатными***. К монодентатным лигандам относятся также молекулы NH_3 и ионы Cl^-, способные предоставить по одной неподеленной электронной паре для образования донорно-акцепторной связи с центральным атомом. Соответственно координационные числа ионов-комплексообразователей Pt^{2+} и Cu^{2+} в соединениях $[PtCl_2(NH_3)_2]$ и $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ равны 4.

Лиганды, содержащие несколько координирующих атомов-электродонорных центров (N, O, S и др.) и способные образовывать более одной ковалентной связи с центральным атомом, называются ***полидентатными***. Наиболее распространены ***бидентатные*** (образующие две координационные связи) лиганды, к которым относятся диамины, диолы, аминоспирты, а также анионы многих природных α-аминокислот и дикарбоновых кислот.

Полидентатные лиганды, образующие несколько координационных связей с одним и тем же центральным атомом, называются ***хелатными***[*)].



Слева направо: строение хелатных комплексов меди(II) с этилендиамином, глицином и щавелевой кислотой[**)]

При растворении в воде или других ионизирующих растворителях координационные соединения подвергаются *полной диссоциации* на внутреннюю и внешнюю сферы (первичная диссоциация), например:

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Диссоциация внутренней сферы (вторичная диссоциация) — процесс обратимый:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$$

Обратимая диссоциация внутренней сферы координационного соединения может быть количественно охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой ***константой нестойко-***

*) От греч. *khele* — клешня.

**) Согласно традиции стрелками обозначены «дополнительные» ковалентные связи, формально образованные по донорно-акцепторному механизму. Тем не менее следует заметить, что характер ковалентной связи не зависит от способа ее образования и определяется только природой взаимодействующих атомов и окружающих их частиц. Так, все четыре связи Cu—O в комплексном ионе $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ являются равноценными.

сти **($K_{нест}$)**. Например, для гексацианоферрат(III)-иона выражение для этой константы будет иметь следующий вид:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}.$$

Обычно приходится иметь дело не с диссоциацией координационных соединений определенного состава, а с обратными процессами, т. е. с образованием комплексов из свободных ионов и молекул, присутствующих в исходном растворе. В этом случае удобнее пользоваться не константами нестойкости, а обратными им величинами — ***константами устойчивости*** **($K_{уст}$)** комплексов:

$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}.$$

Например, для процесса комплексообразования при взаимодействии катионов серебра(I) с молекулами аммиака по уравнению

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+$$

выражение для константы устойчивости будет иметь следующий вид:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}.$$

Величина $K_{\text{уст}}$ комплекса может служить мерой его термодинамической устойчивости: чем выше $K_{\text{уст}}$, тем более прочным является комплекс. Константы устойчивости могут использоваться вместо $K_{\text{нест}}$ для расчета концентраций ионов-комплексообразователей.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите формулы следующих соединений: хлорид натрия, оксид углерода(IV), оксид углерода(II), сульфид меди(II), иодид калия, гидроксид кальция, сернистая кислота, серная кислота, сульфат цинка, гидрокарбонат натрия, дигидрофосфат калия. Рассчитайте их относительные молекулярные массы.
2. Дайте названия перечисленным соединениям, учитывая степени окисления элементов в них: PCl_3, P_2O_5, N_2O, NO, N_2O_5, SO_2, SO_3.
3. Напишите формулы типичных оксидов и соответствующих гидроксидов для следующих элементов: Al, C, Ca, Cr, Cu, H, N, Na, P, S, Zn. Укажите амфотерные оксиды и гидроксиды.
4. Один из элементов в задании 3 образует все три типа оксидов (осно́вный, амфотерный и кислотный). Найдите этот элемент и укажите его степень окисления в каждом оксиде.
5. К каким классам относятся следующие соединения: H_2SO_3, $Fe(NO_3)_3$, $Pb(OH)_2$, K_2SO_3, MgO? Приведите их химические названия.
6. Отнесите перечисленные соединения к классу кислот, кислых солей или средних солей: NH_4Br, H_2SiO_3, $KHSO_3$, NH_4HCO_3, H_3PO_4, Na_2HPO_4, H_2S, $Ba(HCO_3)_2$, $AlCl_3$. Дайте им названия.
7. Допишите нижеследующие уравнения реакций, иллюстрирующих общие способы получения и химические свойства различных классов неорганических соединений. Укажите условия их проведения. Если возможно образование различных продуктов, напишите уравнения всех возможных вариантов.

Получение оксидов

- Из простых веществ и кислорода:
  а) $C + O_2 \rightarrow$ б) $Zn + O_2 \rightarrow$ в) $Al + O_2 \rightarrow$
- Из сложных соединений и кислорода (горение):
  а) $H_2S + O_2 \rightarrow$ б) $CH_4 + O_2 \rightarrow$ в) $NH_3 + O_2 \rightarrow$
- Разложение гидроксидов и солей:
  а) $Cu(OH)_2 \rightarrow$ б) $Al(OH)_3 \rightarrow$ в) $CaCO_3 \rightarrow$

Химические свойства оксидов

- Осно́вные оксиды реагируют с кислотами:
  а) $FeO + HCl \rightarrow$ б) $Li_2O + H_2SO_4 \rightarrow$ в) $CaO + HNO_3 \rightarrow$
- Кислотные оксиды реагируют с основаниями:
  а) $SO_2 + NaOH \rightarrow$ б) $P_2O_5 + KOH \rightarrow$ в) $SO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$
- Кислотные и осно́вные оксиды реагируют между собой:
  а) $CaO + CO_2 \rightarrow$ б) $SO_3 + MgO \rightarrow$ в) $Li_2O + SO_2 \rightarrow$
- Восстановление и окисление:
  а) $Fe_2O_3 + Al \rightarrow$ б) $CuO + H_2 \rightarrow$ в) $SO_2 + O_2 \rightleftarrows$

Получение кислот

- Из кислотных оксидов и воды:
  а) $SO_3 + H_2O \rightarrow$ б) $CO_2 + H_2O \rightleftarrows$ в) $P_2O_5 + H_2O \rightarrow$
- Из водорода и соответствующего неметалла:
  а) $H_2 + Cl_2 \rightarrow$ б) $H_2 + I_2 \rightleftarrows$ в) $H_2 + S \rightleftarrows$
- Вытеснение сильными кислотами слабых из растворов их солей:
  а) $Na_2SiO_3 + HCl \rightarrow$ б) $K_3PO_4 + HNO_3 \rightarrow$ в) $K_2S + H_2SO_4 \rightarrow$

Химические свойства кислот

- Кислоты реагируют с основаниями и осно́вными оксидами с образованием солей и воды:
  а) $NaOH + H_2SO_4 \rightarrow$ б) $Ca(OH)_2 + HCl \rightarrow$
  в) $CuO + HNO_3 \rightarrow$
- Кислоты реагируют с солями, если образуется газ или осадок:
  а) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ б) $CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow$
- Большинство кислот реагируют с металлами, стоящими в ряду активности левее водорода, с выделением H_2:
  а) $Zn + HCl \rightarrow$ б) $Fe + H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow$
  в) $Al + HBr \rightarrow$
- Азотная и концентрированная серная кислоты реагируют с металлами без выделения водорода. В этих кислотах N^{5+} и S^{6+} являются окислителями:
  а) $Ag + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow$ б) $Cu + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow$
  в) $Fe + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow$ г) $Mg + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow$
  д) $Cu + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$ е) $Zn + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow$

Получение оснований

- Взаимодействие активных металлов (IA и IIA подгрупп) с водой:
  а) $Na + H_2O \rightarrow$ б) $Ca + H_2O \rightarrow$
  в) $Mg + H_2O \xrightarrow{t^\circ}$

- Взаимодействие оксидов металлов с водой:
  а) $Li_2O + H_2O \rightarrow$ б) $CaO + H_2O \rightarrow$
  в) $BaO + H_2O \rightarrow$
- Взаимодействие солей с сильными основаниями:
  а) $CuSO_4 + NaOH \rightarrow$ б) $Fe(NO_3)_2 + KOH \rightarrow$
  в) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow$
- Обменные реакции солей со щелочами:
  а) $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$ б) $Na_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow$

Химические свойства оснований

- Реакции с кислотами:
  а) $Cu(OH)_2 + HCl \rightarrow$ б) $NaOH + H_3PO_4 \rightarrow$
  в) $Al(OH)_3 + HBr \rightarrow$
- Реакции с кислотными оксидами:
  а) $NaOH + SO_3 \rightarrow$ б) $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$
  в) $KOH + P_2O_5 \rightarrow$
- Реакции растворимых оснований с амфотерными оксидами и гидроксидами:
  а) $NaOH + ZnO \xrightarrow{t^\circ}$ б) $KOH + Zn(OH)_2 \rightarrow$
  в) $NaOH + Al_2O_3 \rightarrow$
- Реакции с кислыми солями:
  а) $NaOH + NaHCO_3 \rightarrow$ б) $KOH + KH_2PO_4 \rightarrow$

Получение амфотерных гидроксидов

Взаимодействие солей со щелочами:
а) $ZnSO_4 + NaOH \rightarrow$ б) $Pb(NO_3)_2 + KOH \rightarrow$
в) $CrCl_3 + NaOH \rightarrow$

Химические свойства амфотерных оснований

- Реакции с кислотами:
  а) $Al(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ б) $Zn(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$
  в) $Cr(OH)_3 + HBr \rightarrow$
- Реакции со щелочами и щелочными оксидами:
  а) $NaOH + Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ}$ б) $KOH_{(р\text{-}р)} + Zn(OH)_2 \rightarrow$
  в) $Al(OH)_3 + Na_2O \rightarrow$

Получение солей

- Реакции солей с гидроксидами:
  а) $Na_2CO_3 + Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ}$ б) $AlCl_3 + NaOH_{(изб.)} \rightarrow$
- Реакции между двумя солями, если образуется газ, осадок или слабый электролит:
  а) $NaCl + AgNO_3 \rightarrow$ б) $BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow$
  в) $Na[Al(OH)_4] + AlI_3 \rightarrow$ г) $NaHSO_4 + NaHCO_3 \rightarrow$
  д) $KHSO_4 + K_2HPO_4 \rightarrow$ е) $K[Al(OH)_4] + K_2HPO_4$
- Реакции металлов с неметаллами:
  а) $Na + Cl_2 \rightarrow$ б) $Ca + S \rightarrow$
  в) $Al + Br_2 \rightarrow$

- Реакции металлов с солями (более активные металлы вытесняют менее активные из растворов их солей):

  а) $Fe + CuSO_4 \rightarrow$ б) $Cu + AgNO_3 \rightarrow$

  в) $Al + HgCl_2 \rightarrow$

8. Могут ли одновременно находиться в растворе: LiOH и NaOH, KOH и SO_2, $Ca(OH)_2$ и NO_2, $Ba(OH)_2$ и CO_2, $CuSO_4$ и $BaCl_2$, KNO_3 и $CaCl_2$, NaOH и Na_2HPO_4, Mg(OH)Cl и KOH? Ответ обоснуйте.
9. Для комплексных соединений $K_2[PtBr_4]$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Fe(CO)_5]$ и $K_3[Fe(OCH_2CH_2O)_3]$ укажите внутреннюю и внешнюю сферы, центральный атом-комплексообразователь, его координационное число (КЧ), степень окисления, лиганды и их дентатность. Напишите уравнения их первичной и вторичной диссоциации и выражения для $K_{\text{нест}}$ и $K_{\text{уст}}$.
10. Напишите структурную формулу комплексного иона меди с бидентатным лигандом — этилендиамином ($H_2NCH_2CH_2NH_2$) в предположении, что координационное число Cu^{2+} равно 4.
11. Напишите уравнения всех химических реакций, происходящих при постепенном добавлении водного раствора гидроксида натрия к раствору сульфата алюминия.
12. Напишите уравнения реакций превращения карбоната кальция в гидрокарбонат кальция, сульфита натрия в гидросульфит натрия.
13. Раствор бромида железа(II) объемом 1 л с молярной концентрацией вещества 0,01 моль/л смешали с равным объемом раствора сульфида калия с молярной концентрацией 0,02 моль/л. Рассчитайте количества веществ осадка и солей в полученном растворе.
    Ответ. 0,01; 0,01 и 0,02 моль.
14. Рассчитайте массу образовавшегося осадка при смешивании растворов, содержащих 27 г хлорида меди(II) и 39 г сульфида натрия.
    Ответ. 19,2 г.
15. Рассчитайте объем выделившегося газа и массу образовавшегося осадка при смешивании растворов, содержащих 16,9 г сульфида бария и 14,7 г серной кислоты.
    Ответ. 2,24 л; 23,3 г.
16. Смешали растворы, содержащие 15,9 г карбоната натрия и 32,4 г бромоводородной кислоты. Выделившийся газ пропустили через избыток раствора гидроксида калия. Рассчитайте массу образовавшейся соли в полученном растворе.
    Ответ. 20,7 г.
17. Смешали растворы, содержащие 6,3 г сульфита натрия и 9,8 г серной кислоты. Выделившийся газ растворили в растворе, содержащем избыток гидроксида кальция. Рассчитайте массу образовавшегося осадка.
    Ответ. 6 г.
18. Смешали растворы, содержащие 18,9 г нитрата цинка и 19,5 г сульфида натрия. Осадок отфильтровали и обработали избытком соляной кислоты. Выделившийся газ сожгли в избытке кислорода, а продукты сгорания растворили в растворе, содержащем избыток гидроксида калия. Рассчитайте массу соли, образовавшейся в конечном растворе.
    Ответ. 15,8 г.

19. Напишите уравнения четырех возможных химических реакций между сульфидом цинка, раствором иодоводорода, раствором нитрата серебра, раствором гидроксида калия.
20. Напишите уравнения четырех возможных химических реакций между оксидом цинка, углеродом, концентрированной азотной кислотой, раствором гидроксида натрия.
21. Напишите уравнения четырех возможных химических реакций между перманганатом калия, бромоводородом, сульфитом калия, гидроксидом бария.
22. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке превращений: простое вещество → соль → оксид → соль → основание → оксид, при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — алюминий.
23. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке превращений: простое вещество → оксид → кислота → соль → оксид → соль, при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — фосфор.
24. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке превращений: простое вещество → оксид → кислая соль → средняя соль → оксид → простое вещество, при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — углерод.
25. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке превращений: простое вещество → оксид → кислота → соль → оксид → соль, при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — азот.
26. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующей цепочке превращений: простое вещество → оксид → соль → → кислота → оксид → простое вещество, при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — кремний.

Глава 11

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Большинство химических реакций, с которыми приходится иметь дело в практической деятельности, протекают с участием воды как растворителя.

Вода обладает целым рядом уникальных свойств, среди которых следует отметить высокую полярность, обусловленную значительной электроотрицательностью атома кислорода и геометрией молекулы, возможность взаимодействия с другими полярными молекулами, способность к диссоциации с образованием катионов H^+ и анионов OH^-, которая играет важную роль в кислотно-основных равновесиях.

Для объяснения особенностей процессов, протекающих в водных растворах, С. Аррениусом и В. Оствальдом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита в работах русских ученых В. А. Кистяковского и И. А. Каблукова.

Современная трактовка теории электролитической диссоциации

Электрическая проводимость — способность вещества проводить электрический ток вследствие перемещения электронов или ионов. В проводниках первого рода (металлах) электропроводность обусловлена наличием свободно перемещающихся электронов (электронного газа). В проводниках второго рода перенос заряда осуществляется ионами.

По способности проводить электрический ток в растворах или расплавах все вещества делят на электролиты и неэлектролиты.

Неэлектролиты не диссоциируют на ионы и не проводят электрический ток. К ним относятся многие органические вещества, например сахара, спирты.

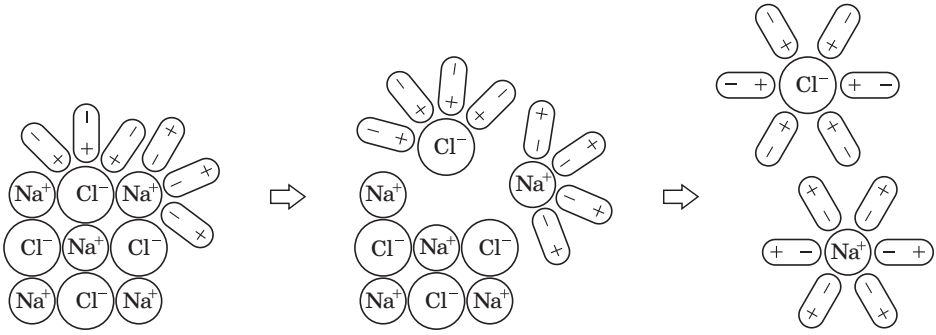
Электролиты — вещества, распадающиеся на ионы в расплавах или растворах и поэтому проводящие электрический ток.

Электролитическая диссоциация — распад вещества на ионы при растворении, который происходит вследствие взаимодействия вещества с растворителем.

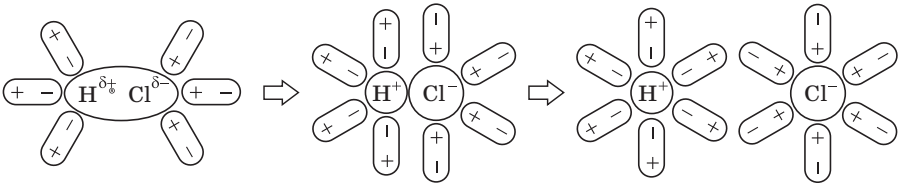
Механизм электролитической диссоциации

Наиболее подвержены диссоциации соединения с ионной связью. Такие вещества имеют ионную кристаллическую решетку. При контакте с кристаллом диполи воды ориентируются вокруг положительных и отрицательных ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы электростатического притяжения. В результате связь

между ионами ослабевает и ионы начинают переходить из кристалла в раствор. При этом образуются *гидратированные* (окруженные полярными молекулами воды) ионы:



Сходным образом диссоциируют электролиты, содержащие полярные ковалентные связи. Вокруг каждой полярной молекулы вещества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительному полюсу молекулы, а положительными — к отрицательному полюсу. В результате связующее электронное облако, или *электронная пара*, полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью, полярная молекула распадается на ионы, которые затем легко гидратируются.



Каждый гидратированный ион стабилизируется ближайшим окружением частиц, имеющих заряд, противоположный его собственному заряду.

Если электролитическая диссоциация является обратимым процессом, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Количественной оценкой этого процесса служит степень диссоциации.

Степень диссоциации электролита **(α)** — отношение количества (числа) ионизированных молекул к общему количеству (числу) растворенных молекул*):

$$\alpha = \frac{N\,(\text{молекул, распавшихся на ионы})}{N\,(\text{исходных молекул})} = \frac{n\,(\text{вещества, распавшегося на ионы})}{n\,(\text{исходного вещества})}.$$

Степень диссоциации электролита зависит от его природы. Установлено также, что на α влияют концентрация электролита и температура. Кроме того, один и тот же электролит при одинаковой

*) Степень диссоциации измеряется в долях единицы. В ответах она дается, как правило, в процентах (%). Переход от процентов к долям единицы осуществляется делением на 100.

Таблица 11.1

Примеры различных типов электролитов

Сила электролита	Сильные ($\alpha \approx 1$)	Слабые ($\alpha \ll 1$)
Класс веществ	Кислоты: HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$, $HMnO_4$, $H_2Cr_2O_7$ и др. Щелочи: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ и др. Соли: NaCl, $Al_2(SO_4)_3$, $Cu(NO_3)_2$ и др.	Кислоты: HF, HCN, H_2S, H_2SO_3, H_2CO_3, H_2SiO_3, H_3PO_4, CH_3COOH, HCOOH, HNO_2 и др. Основания и амфотерные гидроксиды: NH_3, $Fe(OH)_2$, $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ и др.
Примеры реакций	$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$ $Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$	$HF \rightleftarrows H^+ + F^-$ $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ (α_1) $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$ (α_2) $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ (α_3) $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$ $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
Особенность	Диссоциируют необратимо, полностью	Диссоциируют обратимо, не полностью, ступенчато

концентрации, но в различных растворителях характеризуется различной степенью диссоциации.

Уменьшение концентрации электролита (разбавление) сопровождается увеличением степени диссоциации (***закон разбавления Оствальда***). В большинстве случаев к такому же эффекту приводит и повышение температуры.

По степени диссоциации электролиты подразделяются на сильные и слабые (табл. 11.1).

Сильный электролит в расплавленном состоянии или в растворе практически *полностью* ионизирован. К таким электролитам относятся большинство солей, некоторые кислоты и основания в водных средах, а также в растворителях с высокой ионизирующей способностью.

$HCl_{(г)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(водн.)} + Cl^-_{(водн.)}$ (H_3O^+ — ион гидроксония)

В упрощенном виде:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Молекулы ***слабых электролитов*** лишь *частично* диссоциированы на ионы. К слабым электролитам относятся многие органические кислоты и основания как в водных, так и в неводных средах:

$CH_3COOH_{(ж)} + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^-_{(водн.)} + H_3O^+_{(водн.)}$

В упрощенном виде:

$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

С точки зрения электролитической диссоциации можно дать следующие определения кислот, оснований и солей:

Кислоты — электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием в качестве катионов только ионов H^+ (ионов гидроксония) и анионов кислотного остатка:

$HBr \rightarrow H^+ + Br^-$

Основания — электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием в качестве анионов только ионов OH^- и катионов металла или аммония:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Слабые многоосновные кислоты так же, как и слабые многокислотные основания, диссоциируют ступенчато:

$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$

$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$

Сила кислоты или основания характеризуется константой равновесия K_a или K_b соответственно:

$HA \rightleftarrows H^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{HA};$

$BOH \rightleftarrows B^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{BOH}.$

Константа диссоциации разбавленного раствора бинарного электролита связана со степенью диссоциации следующим соотношением:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c.$$

Соли — электролиты, диссоциирующие в водных растворах на катион металла (или аммония) и анион кислотного остатка:

$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Комплексные соли диссоциируют с образованием комплексных ионов и противоионов (внешняя сфера):

$Na[Al(OH)_4] \rightarrow Na^+ + [Al(OH)_4]^-$

Кислые соли многоосновных кислот и основные соли многокислотных оснований диссоциируют ступенчато:

$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

$Mg(OH)Cl \rightarrow Mg(OH)^+ + Cl^-$

$Mg(OH)^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения диссоциации следующих электролитов: HCl, H_2S, NH_3, $Ba(OH)_2$, HI, $Ca(NO_3)_2$, HNO_3, $AlCl_3$, Na_2CO_3, NH_4Cl, $HClO_4$, $KHCO_3$. Какие из них сильные, а какие слабые?

2. Какое число растворенных частиц содержится в 2 л 0,03%-го раствора уксусной кислоты с плотностью 1 г/мл, если степень диссоциации равна 9%?
   Ответ. $6{,}56 \cdot 10^{21}$.
3. Какое число молекул содержится в 5 л раствора 1%-й муравьиной кислоты, если степень диссоциации равна 12%, а плотность составляет 1,02 г/мл?
   Ответ. $5{,}827 \cdot 10^{23}$.
4. Определите массовую долю уксусной кислоты в растворе с плотностью 1,01 г/мл, если в 1 л раствора содержится 0,001 моль ионов водорода (степень диссоциации — 2%).
   Ответ. 0,297%.
5. Вычислите степень диссоциации уксусной кислоты в ее 0,3%-м растворе ($\rho = 1$ г/мл), если в 1 л этого раствора содержится 0,001 моль протонов.
   Ответ. 2%.
6. Чему равно общее число частиц в 1 л азотистой кислоты (не считая молекул воды), если молярная концентрация раствора 0,5 моль/л, а степень диссоциации 0,7%?
   Ответ. $3{,}93 \cdot 10^{23}$.
7. В 1 л раствора карбоновой кислоты с концентрацией 0,01 моль/л содержится $6{,}622 \cdot 10^{21}$ молекул и ионов. Определите ее степень диссоциации.
   Ответ. 10%.
8. Вычислите массу анионов бензойной кислоты, находящихся в 1,5 л раствора с массовой долей 0,122% и плотностью 1 г/мл. Степень диссоциации кислоты равна 8%.
   Ответ. 0,1452 г.
9. Вычислите массу гидроксид-ионов, находящихся в 2 л раствора гидроксида кальция с массовой долей 8% и плотностью 1,090 г/мл.
   Ответ. 80,1 г.

Глава 12

КИСЛОТНО-ОСНО́ВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ. КИСЛОТНОСТЬ СРЕДЫ, pH И pOH

Определения кислот и оснований с позиции теории электролитической диссоциации Аррениуса приведены в предыдущей главе.

В 1923 г. И. Брёнстед и Т. Лоури выдвинули протолитическую теорию кислот и оснований*). Согласно этой теории ***кислотой*** является молекула или ион, способные отдавать протон (ион H^+), а ***основанием*** — молекула или ион, способные присоединять протон. Таким образом, ***кислота Брёнстеда***, отдавая протон, превращается в сопряженное ей основание, а ***основание Брёнстеда***, принимая протон, превращается в сопряженную ему кислоту.

Молекула воды одновременно является и кислотой Брёнстеда (сопряженное основание — гидроксид-ион, OH^-), и основанием Брёнстеда (сопряженная кислота — ион гидроксония, H_3O^+).

Вода — слабый электролит, уравнение автопротолиза воды:

$2H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$, или в сокращенном виде:

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Равновесие смещено в сторону недиссоциированных молекул воды, и при 25 °C в чистой воде равновесные концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны между собой (10^{-7} моль/л). Произведение этих концентраций есть величина постоянная для любых водных растворов при данной температуре. Оно называется ***ионным произведением воды*** и обозначается K_{H_2O} или K_W. При 25 °C $K_W = [H^+]\,[OH^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-14}$.

Прологарифмируем левую и правую части уравнения:

$\lg[H^+]\,[OH^-] = \lg 10^{-14}$.

После преобразования (логарифм произведения равен сумме логарифмов) получаем:

$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = -14$ или $-(\lg[H^+] - \lg[OH^-]) = 14$.

Величина $-\lg[H^+]$ называется ***водородным показателем*** или ***показателем кислотности*** и обозначается **pH**, а величина $-\lg[OH^-]$ называется ***гидроксидным показателем*** (**pOH**).

☛ $pH + pOH = 14$.

*) В том же 1923 г. Г. Льюис предложил еще одну, универсальную теорию кислот и оснований. *Кислотой Льюиса* называют частицу, обладающую вакантной (пустой) орбиталью, способной образовывать новую ковалентную связь с донором электронной пары. Это могут быть положительно заряженные ионы, например H^+, Br^+, или же нейтральные молекулы, например $AlCl_3$, $ZnCl_2$. *Основанием Льюиса* называют частицу, образующую новую ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму за счет собственной электронной пары.

Таблица 12.1

Шкала pH

Среда раствора	$[H^+]$, моль/л	$[OH^-]$, моль/л	pH	pOH
Кислая	$>10^{-7}$	$<10^{-7}$	<7	>7
Нейтральная	10^{-7}	10^{-7}	7	7
Щелочная	$<10^{-7}$	$>10^{-7}$	>7	<7

Таблица 12.2

Окраска индикаторов в различных средах

Индикатор	Окраска		
	в кислой среде	в нейтральной среде	в щелочной среде
Лакмус	Красная	Фиолетовая	Синяя
Метиловый оранжевый	Красная	Оранжевая	Желтая
Фенолфталеин	Бесцветная	Бесцветная	Малиновая

Значение pH характеризует среду раствора (табл. 12.1), визуально определить которую позволяют универсальные индикаторы (табл. 12.2).

Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте водородный показатель раствора HCl с молярной концентрацией 0,1 моль/л (0,1 М).

Решение:

1. Прежде всего мы должны оценить величину pH. HCl — кислота, концентрация ионов водорода высокая, раствор кислый, и $pH < 7$.
2. HCl — сильная одноосновная кислота, диссоциирует полностью, поэтому концентрация H^+ равна концентрации кислоты:

$$\begin{array}{lccc} & HCl & \rightarrow & H^+ + Cl^- \\ c, \text{ моль/л:} & 0{,}1 & & 0{,}1 \quad 0{,}1 \end{array}$$

3. $\mathbf{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 0{,}1 = 1.$

Пример 2. Рассчитайте водородный показатель раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией 0,033 моль/л (0,033 М).

Решение:

1. H_2SO_4 — сильная кислота, концентрация ионов водорода высокая, раствор кислый, и $pH < 7$.
2. Напишем уравнение диссоциации, определим концентрацию H^+:

$$\begin{array}{lccc} & H_2SO_4 & \rightarrow & 2H^+ + SO_4^{2-} \\ c, \text{ моль/л:} & 0{,}033 & & 0{,}066 \quad 0{,}033 \end{array}$$

3. $\mathbf{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 0{,}066 = 1{,}18.$

Пример 3. Рассчитайте водородный показатель 0,1 М раствора NaOH.

Решение:

1. NaOH — сильное однокислотное основание, $pH > 7$.

$$\begin{array}{lccc} & NaOH & \rightarrow & Na^+ + OH^- \\ c, \text{ моль/л:} & 0{,}1 & & 0{,}1 \quad 0{,}1 \end{array}$$

2. $pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 0{,}1 = 1$.
3. $\mathbf{pH} = 14 - pOH = 14 - 1 = 13$.

Пример 4. Определите молярные концентрации H^+ и OH^- в растворе с pH 3.

Решение:

1. Так как pH — отрицательный десятичный логарифм концентрации H^+, мы используем общую формулу $x = 10^{\log x}$.
2. $[\mathbf{H^+}] = 10^{-\lg[H^+]} = 10^{-pH} = 10^{-3}$ (моль/л).
3. $[\mathbf{OH^-}] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-14-(-3)} = 10^{-11}$ (моль/л).
4. Или: $pOH = 14 - pH = 14 - 3 = 11$; $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-11}$ (моль/л).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Оцените pH (<7, ≈ 7, >7) водных растворов следующих соединений: NH_3, HNO_2, NaOH, H_2SO_4, HCl. Сравните между собой значения pH в растворах с кислой средой и в щелочных растворах.
2. pH трех растворов равен 2, 7 и 12 соответственно. Укажите кислый, щелочной и нейтральный растворы. Какие ионы (H^+ или OH^-) преобладают в каждом растворе?
3. Рассчитайте pH растворов сильных кислот:
   а) 1 М HNO_3; б) 0,05 М HCl; в) 0,05 М H_2SO_4.
   Ответ. 0; 1,3; 1.
4. Рассчитайте pH растворов сильных оснований:
   а) 0,1 М NaOH; б) 0,001 М KOH; в) 0,005 М $Ca(OH)_2$.
   Ответ. 13; 11; 12.
5. Рассчитайте pH:
   а) раствора, содержащего 7,3 г HCl в 1 л;
   б) раствора, содержащего 2,8 г NaOH в 1 л;
   в) раствора соляной кислоты с $\omega(HCl) = 3{,}6\%$ и $\rho = 1{,}02$ г/мл;
   г) раствора с $\omega(NaOH) = 0{,}396\%$ и $\rho = 1{,}01$ г/мл;
   д) раствора с $\omega(H_2SO_4) = 0{,}049\%$ и $\rho = 1{,}0$ г/мл.
   Ответ. а) 0,7; б) 12,85; в) 2; г) 13; д) 0,7.
6. Рассчитайте pH и pOH раствора, полученного растворением 0,0896 л (н. у.) хлороводорода в 400 мл воды (принять конечный объем раствора равным исходному объему воды).
   Ответ. 2; 12.
7. Образец хлорида натрия массой 0,0647 г обработали избытком концентрированной серной кислоты. Выделившийся хлороводород растворили в 250 мл воды. Рассчитайте pH полученного раствора. (Принять конечный объем раствора равным исходному объему воды.)
   Ответ. 2,4.
8. Рассчитайте молярные концентрации ионов H^+ и OH^- в растворах с заданными значениями pH: а) pH 2; б) pH 3,65; в) pH 9.
   Ответ. а) 10^{-2}, 10^{-12}; б) $2{,}24 \cdot 10^{-4}$, $4{,}46 \cdot 10^{-11}$; в) 10^{-9}, 10^{-5}.

Глава 13

ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В растворах электролитов химические реакции происходят между ионами или ионами и нейтральными молекулами. Одинаковые ионы в обеих частях уравнения не влияют на результат. Соответственно уравнения реакций в растворах электролитов могут записываться в молекулярной форме (табл. 13.1), в полной ионной форме и в сокращенной ионной форме. Химизм процесса отражается в сокращенной ионной форме записи уравнения реакции.

Таблица 13.1

Примеры записи реакций в растворах электролитов

Уравнения в молекулярной форме	
$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$	$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
Уравнения в полной ионной форме	
$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$	$NH_3 + H^+ + Cl^- \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
Уравнения в сокращенной ионной форме	
Реакция между ионами: $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ (ионы натрия и ионы хлора в реакции не участвуют)	Реакция между ионом и молекулой: $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ (ионы хлора в реакции не участвуют)

В виде ионов записывают катионы и анионы, образующиеся при диссоциации: а) сильных кислот; б) сильных оснований; в) растворимых в воде солей.

В виде молекул записывают формулы: а) H_2O; б) газообразных веществ (CO_2, H_2S, NH_3); в) слабых кислот; г) слабых оснований; д) амфотерных гидроксидов; е) малорастворимых солей и оксидов.

Химические реакции в растворах электролитов могут происходить в следующих случаях:

1. Если образуется слабый электролит (вода, слабая кислота или слабое основание):

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

$K_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + KOH$

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 \cdot H_2O + NaCl$

$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \cdot H_2O$

2. Если выделяется газ:

$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow$

$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$

3. Если выпадает осадок:

$Na_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl$

$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$

Реакции между ***сильными электролитами*** в растворах протекают практически до конца (их можно считать необратимыми).

В случаях когда среди исходных веществ имеются ***слабые электролиты***, реакции обмена обычно являются обратимыми:

а) $HNO_2 + NaOH \rightleftarrows NaNO_2 + H_2O$

$HNO_2 + OH^- \rightleftarrows NO_2^- + H_2O$

б) $NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$

$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$

Если не образуется ни слабого электролита, ни газа, ни нерастворимого соединения, обменная реакция в растворе не идет:

$NaCl + KNO_3 \not\rightarrow NaNO_3 + KCl$

$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \not\rightarrow Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-$

Следует иметь в виду, что малорастворимые соли все-таки немного растворяются в воде и в их насыщенном растворе устанавливается равновесие между твердым осадком и ионами, находящимися в растворе.

Такое гетерогенное ***равновесие малорастворимый электролит — раствор*** между осадком и насыщенным водным раствором электролита A_nB_m может быть представлено следующей схемой:

$$A_nB_{m\,(\text{конц.})} \rightleftarrows nA^{m+}_{(\text{водн. р-р})} + mB^{n-}_{(\text{водн. р-р})}$$

Константа этого равновесия будет равна отношению концентраций ионов A^{m+} и B^{n-} в насыщенном растворе к концентрации электролита A_nB_m в твердой фазе:

$$K = \frac{[A^{m+}_{(\text{водн. р-р})}]^n [B^{n-}_{(\text{водн. р-р})}]^m}{[A_nB_{m\,(\text{конц.})}]}.$$

Поскольку твердая фаза представляет собой индивидуальное вещество A_nB_m, то его концентрация является постоянной величиной. Тогда произведение K и $[A_nB_{m\,(\text{конц.})}]$ также представляет собой константу, называемую ***произведением растворимости*** (или ***константой произведения растворимости***) электролита A_nB_m, которая обозначается $\boldsymbol{K_{ПР}}$ (а также $\boldsymbol{K_s}$ или **ПР**):

$$\boldsymbol{K_{ПР} = [A^{m+}_{(\text{водн. р-р})}]^n [B^{n-}_{(\text{водн. р-р})}]^m.}$$

Для бинарного электролита, например, AgCl это равновесие выглядит следующим образом:

$$Ag_{(\text{тв})} \rightleftarrows Ag^+_{(\text{р-р})} + Cl^-_{(\text{р-р})} \text{ и } K_{ПР} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Зная растворимость электролита при определенной температуре, можно рассчитать величину его $K_{ПР}$.

На практике обычно приходится решать обратную задачу — по известному значению $K_{ПР}$ малорастворимого электролита находить его растворимость или равновесные концентрации ионов в его насыщенном растворе.

Для бинарного электролита AB

$s = M \cdot \sqrt{K_{ПР}}$ [г/л].

При смешивании растворов электролитов *выпадение осадка* начинается тогда, когда произведение реальных концентраций ионов в растворе превышает произведение растворимости, а *растворение осадка* начинается, если произведение реальных концентраций ионов в растворе становится меньше произведения растворимости.

Примеры решения задач

Пример 1. Смесь фосфата калия и оксида фосфора(V) массой 14,15 г, в которой массовая доля фосфора как элемента составляет 21,91%, растворили в 100 г воды. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение:

1. Определяем состав исходной смеси веществ, обозначив количество вещества P_2O_5 за x моль и количество вещества K_3PO_4 за y моль:

   $m(P) = 14{,}15 \cdot 0{,}2191 = 3{,}1$ г;

   $n(P) = \frac{3{,}1}{31} = 0{,}1$ моль;

   $m(\text{смеси}) = m(P_2O_5) + m(K_3PO_4) = 142x + 212y = 14{,}5$ г;

   $n(P) = 2x + y = 0{,}1$ моль.

$$\begin{array}{r|l|l|l} 2x + y = 0{,}1 & \cdot 212 & 424x + 212y = 21{,}2 & 282x = 7{,}05 \\ 142x + 212y = 14{,}15 & & 142x + 212y = 14{,}15 & x = 0{,}025 \quad y = 0{,}05 \end{array}$$

2. Записываем уравнения химических реакций и проставляем количества реагирующих и образующихся веществ.

   Сначала P_2O_5 реагирует с водой:

$$\overset{0{,}025}{P_2O_5} + 3H_2O \rightarrow \underset{0{,}05}{2H_3PO_4}$$

   Затем образующаяся фосфорная кислота взаимодействует с K_3PO_4, образуя гидрофосфат калия:

$$\begin{array}{lccccc} \textit{Было:} & 0{,}05 & 0{,}05 & & & \\ & H_3PO_4 & + 2K_3PO_4 & \rightarrow & 3K_2HPO_4 & + (H_3PO_4) \\ \textit{Прореагировало:} & 0{,}025 & 0{,}05 & \textit{Стало:} & 0{,}075 & 0{,}25 \end{array}$$

   Оставшаяся фосфорная кислота взаимодействует с K_2HPO_4, образуя дигидрофосфат калия:

$$\begin{array}{lccccc} \textit{Было:} & 0{,}025 & 0{,}075 & & & \\ & H_3PO_4 & + K_2HPO_4 & \rightarrow & 2KH_2PO_4 & + (K_2HPO_4) \\ \textit{Прореагировало:} & 0{,}025 & 0{,}025 & \textit{Стало:} & 0{,}05 & 0{,}05 \end{array}$$

3. Определяем массовые доли KH_2PO_4 и K_2HPO_4 в полученном растворе:

   m(конечного раствора) $= 14{,}15 + 100 = 114{,}15$ г.

   $\boldsymbol{\omega(KH_2PO_4)} = 0{,}05 \cdot \frac{136}{114{,}15} = 0{,}05957$ (5,957%).

   $\boldsymbol{\omega(K_2HPO_4)} = 0{,}05 \cdot \frac{174}{114{,}15} = 0{,}07622$ (7,622%).

Пример 2. Какой объем аммиака (н. у.) надо растворить в 5 объемах раствора фосфорной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л, чтобы получить раствор, в котором массовые доли кислых солей равны между собой?

Решение:

1. Пусть объем раствора фосфорной кислоты равен 5 л, тогда $n(H_3PO_4) = 5 \cdot 0{,}1 = 0{,}5$ моль. Общее количество аммиака обозначим через x моль.
2. Записываем последовательность химических реакций, учитывая, что фосфорная кислота сначала находится в избытке. Первым образуется дигидрофосфат аммония. После того как вся фосфорная кислота перешла в дигидрофосфат, а аммиак продолжают пропускать, следующей образуется вторая кислая соль — гидрофосфат аммония:

$$\underset{\textit{Прореагировало:}\ 0{,}5}{\overset{\textit{Было:}\ x}{NH_3}} + \underset{0{,}5}{H_3PO_4} \rightarrow \underset{\textit{Стало:}\ 0{,}5}{NH_4H_2PO_4} + \underset{x-0{,}5}{(NH_3)}$$

$$\underset{\textit{Прореагировало:}\ x-0{,}5}{\overset{\textit{Было:}\ x-0{,}5}{NH_3}} + \underset{x-0{,}5}{NH_4H_2PO_4} \rightarrow \underset{\textit{Стало:}\ x-0{,}5}{(NH_4)_2HPO_4} + \underset{1-x}{(NH_4H_2PO_4)}$$

3. Если массовые доли двух веществ в одном и том же растворе равны между собой, то равны их массы. Приравниваем массы двух солей и находим x:

   $(x - 0{,}5) \cdot 132 = (1 - x) \cdot 115$; $132x - 66 = 115 - 115x$;

   $247x = 181$; $x = 0{,}7328$.

   $\boldsymbol{V(NH_3)} = 0{,}7328 \cdot 22{,}4 = 16{,}41$ л.

Пример 3. Газы, образовавшиеся при сгорании некоторого количества метиламина, пропустили через 86,9 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 12% и плотностью 1,151 г/мл. Определите объем сожженного метиламина (н. у.), если известно, что массовая доля гидрокарбоната натрия в конечном растворе составила 7,72%.

Решение:

1. Обозначим количество вещества метиламина через x моль. При сгорании метиламина образуются два газа — углекислый газ и азот. С гидроксидом натрия взаимодействует только углекислый газ, количество которого равно количеству исходного метилами-

на. Рассчитываем количество гидроксида натрия и записываем возможные уравнения химических реакций:

$m(\text{раствора NaOH}) = 86{,}9 \cdot 1{,}151 = 100$ г;

$n(\text{NaOH}) = 100 \cdot \frac{0{,}12}{40} = 0{,}3$ моль.

$$\overset{x}{4CH_3NH_2} + 9O_2 \rightarrow \underset{x}{4CO_2} + 2N_2 + 10H_2O\downarrow$$

Поскольку при взаимодействии CO_2 со щелочью последняя сначала находится в избытке, первой образуется средняя соль:

$$\begin{array}{rl} \textit{Было:} & \overset{x}{CO_2} + \overset{0{,}3}{2NaOH} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + (CO_2) \\ \textit{Прореагировало:} & \underset{0{,}15}{} \quad \underset{0{,}3}{} \quad \textit{Стало:} \quad \underset{0{,}15}{} \quad \underset{x-0{,}15}{} \end{array}$$

После того как весь гидроксид натрия перейдет в карбонат, углекислый газ начнет реагировать с карбонатом натрия, переводя его в кислую соль. После этого в растворе, возможно, еще останется некоторое количество средней соли:

$$\begin{array}{rl} \textit{Было:} & \overset{0{,}15}{Na_2CO_3} + \overset{x-0{,}15}{CO_2} + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + (Na_2CO_3) \\ \textit{Прореагировало:} & \underset{x-0{,}15}{} \quad \underset{x-0{,}15}{} \quad \textit{Стало:} \quad \underset{2x-0{,}3}{} \quad \underset{0{,}3-x}{} \end{array}$$

2. Выражаем массу конечного раствора и массу $NaHCO_3$ через x и находим объем исходного метиламина:

$m(\text{конечного раствора}) = m(\text{раствора NaOH}) + m(CO_2) = 100 + 44x$;

$m(NaHCO_3) = (2x - 0{,}3) \cdot 84 = 168x - 25{,}2$;

$168x - 25{,}2 = 0{,}0772 \cdot (100 + 44x)$; $164{,}6x = 32{,}92$; $x = 0{,}2$;

$\boldsymbol{V(CH_3NH_2)} = 0{,}2 \cdot 22{,}4 = 4{,}48$ л.

Пример 4. Смесь оксида серы(IV) и хлороводорода (н. у.) объемом 11,2 л и относительной плотностью по воздуху 1,8276 пропустили через 76,8 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 25% и плотностью 1,25 г/мл. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.

Решение:

1. Рассчитываем количества исходных веществ:

$n(\text{газ. см.}) = \frac{11{,}2}{22{,}4} = 0{,}5$ моль;

$m_{\text{ср.}}(\text{газ. см.}) = 1{,}8276 \cdot 29 = 53$ г/моль.

Пусть $n(SO_2) = x$ моль и $n(HCl) = y$ моль.

$$\begin{array}{rcl|l|rcl|l|l} x + y = 0{,}5 & \Big| & \cdot 64 & & 64x + 64y = 3227{,}5 & \Big| & y = 5{,}5 & \Big| & x = 0{,}3; \\ 64x + 36{,}5y = 53 & \Big| & \cdot 0{,}5 & & 64x + 36{,}5y = 26{,}5 & \Big| & y = 0{,}2 & \Big| & \end{array}$$

$m(\text{р-ра NaOH}) = 76{,}8 \cdot 1{,}25 = 96$ г;

$n(\text{NaOH}) = 96 \cdot \frac{0{,}25}{40} = 0{,}6$ моль.

2. Записываем уравнения химических реакций, учитывая, что соляная кислота сильнее сернистой. Поэтому первой записываем

реакцию с хлороводородом:

Было: 0,2 0,6

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O + (NaOH)$$

Прореагировало: 0,2 0,2 *Стало*: 0,2 0,4

Было: 0,3 0,4

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O + (SO_2)$$

Прореагировало: 0,2 0,4 *Стало*: 0,2 0,1

Было: 0,2 0,1

$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3 + (Na_2SO_3)$$

Прореагировало: 0,1 0,1 *Стало*: 0,2 0,1

3. Рассчитываем массу конечного раствора и массовые доли содержащихся в нем веществ:

m(конечного раствора) $= m(SO_2) + m(HCl) + m$(раствора NaOH) $=$
$= 0{,}3 \cdot 64 + 0{,}2 \cdot 36{,}5 + 96 = 122{,}5$ г;

$\boldsymbol{\omega(NaCl)} = 0{,}2 \cdot \frac{58{,}5}{122{,}5} = 0{,}0955$ (9,55%);

$\boldsymbol{\omega(NaHSO_3)} = 0{,}2 \cdot \frac{104}{122{,}5} = 0{,}1698$ (16,98%);

$\boldsymbol{\omega(Na_2SO_3)} = 0{,}1 \cdot \frac{126}{122{,}5} = 0{,}1029$ (10,29%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Перечислите па́ры веществ, между которыми в водном растворе возможна реакция: а) KOH и HNO_3; б) HCl и $KHCO_3$; в) $NaNO_3$ и $CaCl_2$; г) NaOH и $ZnCl_2$. Напишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения всех возможных химических реакций.

2. Выберите варианты химических реакций, которые могут протекать, укажите условия необратимости этих реакций.

а) $NaNO_3 + KCl \rightarrow$ б) $Na_2S + HCl \rightarrow$ в) $AgNO_3 + KCl \rightarrow$
г) $Na_2S + 2HCl \rightarrow$ д) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ е) $NaOH + HCl \rightarrow$
ж) $BaBr_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$ з) $NaHS + NaOH \rightarrow$ и) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow$
к) $Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow$ л) $MgCl_2 + Ca(NO_3)_2 \rightarrow$ м) $CuSO_4 + 2NaNO_3 \rightarrow$

Завершите уравнения, составив их в молекулярной и ионной форме, *не изменяя* соотношения реагентов. Назовите причины, по которым некоторые реакции не могут протекать в водных растворах.

3. Впишите пропущенные формулы электролитов в следующие уравнения химических реакций:

а) $NaCl + \ldots \rightarrow NaNO_3 + \ldots$ б) $NaHCO_3 + \ldots \rightarrow \ldots + CO_2\uparrow + \ldots$
в) $NaHCO_3 + \ldots \rightarrow Na_2CO_3 + \ldots$ г) $H_2SO_4 + \ldots \rightarrow \ldots + CO_2\uparrow + \ldots$
д) $(NH_4)_2SO_4 + \ldots \rightarrow NH_3\uparrow + \ldots + \ldots$ е) $NaH_2PO_4 + \ldots \rightarrow Na_2HPO_4 + \ldots$
ж) $Na_3PO_4 + \ldots \rightarrow Na_2HPO_4 + \ldots$

Напишите для них сокращенные ионные уравнения.

4. Допишите уравнения химических реакций.

а) $BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow \ldots$ б) $Na_2HPO_4 + \ldots \rightarrow NaH_2PO_4 + \ldots$
в) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow \ldots$ г) $AgNO_3 + \ldots \rightarrow KNO_3 + \ldots$
д) $NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow \ldots$ е) $CuCl_2 + \ldots \rightarrow NaCl + \ldots$

Укажите необходимые условия протекания реакций ионного обмена в каждом случае, напишите полные и сокращенные ионные уравнения.

5. Составьте уравнения в молекулярной форме по сокращенным ионным уравнениям.

   а) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ б) $HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$

   в) $PO_4^{3-} + H^+ \rightleftarrows HPO_4^{2-}$ г) $CO_2 + 2OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O$

   д) $H^+ + CH_3COO^- \rightleftarrows CH_3COOH$ е) $Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + 2H_2O$

6. Напишите уравнения возможных химических реакций, протекающих при попарном сливании следующих растворов: $NaHCO_3$, $BaCl_2$, NH_4NO_3, HCl, K_2SO_4, NaOH. Для одной из реакций напишите ионные уравнения (полное и сокращенное).
7. 189,1 мл раствора хлорида бария с массовой долей соли 20% и плотностью 1,1 г/мл добавили к 120 г раствора сульфата алюминия с плотностью 1,25 г/мл и молярной концентрацией соли 1,5 моль/л. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
   Ответ. 6,4%, 9,3%.
8. 212,5 мл раствора нитрата серебра с массовой долей соли 40% и плотностью 1,4 г/мл добавили к 220 г раствора фосфата натрия с плотностью 1,1 г/мл и молярной концентрацией соли 1 моль/л. Рассчитайте массовые доли веществ в конечном растворе.
   Ответ. 11,76%, 3,92%.
9. 58,66 г 0,75 М раствора фосфата натрия с плотностью 1,1 г/мл добавили к 39 мл раствора хлорида бария с массовой долей соли 20% и плотностью 1,2 г/мл. Определите массу осадка и массовые доли солей в конечном растворе.
   Ответ. 9,015 г; 5,54%, 1,73%.
10. К 79 мл раствора гидроксида натрия с плотностью 1,35 г/мл и массовой долей щелочи 30% добавили 132,4 мл раствора фосфорной кислоты с плотностью 1,11 г/мл и массовой долей кислоты 20%. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
    Ответ. 5,5%, 13,0%.
11. К 83,3 г раствора серной кислоты с массовой долей кислоты 20% добавили 42,2 г оксида серы(VI). Определите массовую долю серной кислоты в конечном растворе и массу раствора КОН с молярной концентрацией 3,5 моль/л плотностью 1,3 г/мл, необходимого для нейтрализации полученного раствора.
    Ответ. 54,57%, 520 г.
12. 192 г 2,5 М раствора гидроксида натрия с плотностью 1,2 г/мл добавили к 95,36 мл раствора хлорида алюминия с массовой долей соли 15% и плотностью 1,12 г/мл. Определите массу образовавшегося осадка и массовые доли веществ в конечном растворе.
    Ответ. 6,24 г, 7,2%, 1,6%.
13. 67 г 1,2 М раствора фосфата калия с плотностью 1,18 г/мл добавили к 28,08 мл раствора нитрата ртути с массовой долей соли 25% и плотностью 1,25 г/мл. Определите массу образовавшегося осадка и массовые доли веществ в конечном растворе.
    Ответ. 7,14 г; 5,74%, 11,16%.
14. Сколько и какой соли образуется, если к 200 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 19,6% добавить указанное количество гидроксида натрия: а) 48,8 г; б) 32 г; в) 16 г; г) 18,4 г; д) 33,6 г?

Ответ. а) Na_3PO_4, 65,6 г; б) Na_2HPO_4, 56,8 г; в) NaH_2PO_4, 48 г; г) NaH_2PO_4, 40,8 г; Na_2HPO_4, 8,52 г; д) Na_2HPO_4, 51,12 г; Na_3PO_4, 6,56 г.

15. 67,2 л бромоводорода (н. у.) растворили в 3 л раствора карбоната натрия с массовой долей соли 6,14% и плотностью 1,15 г/мл. Определите массовые доли веществ в конечном растворе. Растворимостью CO_2 в воде пренебречь.
Ответ. 8,5%, 2,3%.
16. 11,1 г смеси оксида фосфора(V) и оксида серы(VI), в которой массовая доля фосфора как элемента составляет 27,93%, растворили в 58,33 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 20% и плотностью 1,2 г/мл. Определите массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
Ответ. 8,75%, 8,75%, 10,11%.
17. Смесь фосфата калия и оксида фосфора(V), в которой массовая доля кислорода как элемента составляет 45,16%, растворили в 160 мл раствора гидроксида калия с концентрацией 2,5 моль/л и плотностью 1,2 г/мл и получили раствор массой 241,6 г. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. 14,4%, 16,88%.
18. Оксид фосфора(V), полученный при сжигании 4,65 г фосфора в избытке кислорода, растворили в 92,5 мл 10%-го (масс.) раствора серной кислоты с плотностью 1,06 г/мл. К полученному раствору добавили 24 г гидроксида натрия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. 10,7%, 12,36%, 5,35%.
19. Рассчитайте состав раствора (в массовых долях), образовавшегося в результате растворения хлороводорода (н.у.) в растворе карбоната калия с массовой долей соли 40% и плотностью 1,38 г/м. Реагенты были взяты в объемном соотношении 134,4 : 1. Растворимостью углекислого газа в воде пренебречь.
Ответ. $\omega(KCl) = 29{,}5\%$, $\omega(KHCO_3) = 13{,}24\%$.
20. В каком объемном соотношении нужно взять хлороводород и раствор фосфата натрия с концентрацией соли 0,1 моль/л, чтобы при растворении газа получился раствор, в котором массовые доли кислых солей были бы равны?
Ответ. 3,454 объема.
21. Газ, который получили при обжиге 36 г пирита, содержащего неокисляющиеся примеси, растворили в 347,1 мл раствора гидроксида калия с массовой долей щелочи 11% и плотностью 1,1 г/мл. В результате образовался раствор с равными молярными концентрациями кислой и средней солей. Определите массовую долю примесей в исходном пирите.
Ответ. 16,7%.
22. Смесь оксида углерода(IV) и бромоводорода с относительной плотностью по водороду 26,625 общим объемом 8,96 л (н.у.) пропустили через 82,64 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 20% и плотностью 1,21 г/мл. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. 8,5%, 8,74%, 13,85%.

23. 7,84 л (н. у.) смеси сероводорода и бромоводорода с относительной плотностью по воздуху 1,6355 пропустили через 113,2 мл раствора с плотностью 1,06 г/мл, содержащего гидроксид натрия (массовая доля — 10%) и сульфид натрия (массовая доля — 6,5%). Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. 7,54%, 12,3%, 2,86%.

24. Определите растворимость оксалата кальция (CaC_2O_4) в воде ($K_{ПР} = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$) и растворимость той же соли в 0,01 М растворе $CaCl_2$.
Ответ. $4{,}47 \cdot 10^{-5}$ и $2{,}0 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

25. Выпадет ли осадок $CaCO_3$ при сливании равных объемов 0,02 М раствора $Ca(NO_3)_2$ и 0,004 М раствора K_2CO_3 если известно, что $K_{ПР}(CaCO_3) = 3{,}4 \cdot 10^{-9}$?
Ответ. Выпадет.

Глава 14

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз соли — реакция ионного обмена соли с молекулами воды с образованием слабодиссоциирующих молекул или ионов (слабого электролита). Этот процесс очень важен для оценки характера среды в растворах солей. В гидролизе участвуют анионы слабых кислот и катионы слабых оснований. *Анионы сильных кислот и катионы сильных оснований гидролизу не подвергаются.*

Гидролиз солей является кислотно-осно́вным равновесием, в котором одним из реагентов является вода. Суть гидролиза отражают сокращенные ионные уравнения процесса, в которые входят либо катионы, либо анионы соли.

Следует помнить, что гидролизу подвергаются не растворенные соли, а лишь определенные ионы, входящие в их состав.

В зависимости от силы катиона и аниона соли гидролиз протекает по-разному.

1. *Соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания*, например NaCl, K_2SO_4, гидролизу не подвергаются, единственным равновесием в их растворах является ионизация воды:

$$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Среда в растворах таких солей нейтральная, pH = 7.

2. *Соли, образованные анионом сильной кислоты и катионом слабого основания* (NH_4Cl, $CuSO_4$), гидролизуются по катиону. Например, для NH_4Cl в водном растворе имеют место следующие равновесия:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$
$$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Среда в растворах таких солей кислая, pH < 7.

3. *Соли, образованные анионом слабой кислоты и катионом сильного основания* (NaF, K_2SO_3), гидролизуются по аниону. Например, для NaF в водном растворе имеют место следующие равновесия:

$$F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$$
$$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Среда в растворах таких солей щелочная, pH > 7.

4. *Соли, образованные анионом слабой кислоты и катионом слабого основания*, например CH_3COONH_4, $(NH_4)_2SO_3$, гидролизуются

и по катиону, и по аниону. Например, для CH_3COONH_4 в водном растворе имеют место следующие равновесия:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H^+$$
$$H_2O_{(ж)} \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Реакция среды здесь зависит от относительной силы соответствующих кислоты и основания.

В случаях когда в результате гидролиза соли выпадает осадок или выделяется газ, гидролиз становится необратимым.

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Если представить соль как продукт взаимодействия основания и кислоты, то вышеизложенное можно суммировать в виде таблицы **14.1**, из которой следует:

☛ **тип гидролиза соли** определяется ее слабой составляющей, а **среда полученного раствора** определяется сильной составляющей соли.

Например: KF — соль слабой кислоты HF, следовательно, гидролиз будет идти по аниону, KOH — соль сильного основания, следовательно, среда в растворе соли будет слабощелочной.

Примеры гидролиза солей слабых многоосновных кислот и многокислотных оснований

Такой гидролиз протекает ступенчато с промежуточным образованием кислых или основных солей.

Пример 1. Для Na_2CO_3 гидролиз протекает в две ступени и идет по аниону (pH > 7):

а) первая ступень гидролиза:

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$ (уравнение в молекулярной форме)

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ (уравнение в ионной форме)

б) вторая ступень гидролиза:

$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$ (уравнение в молекулярной форме)

$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$ (уравнение в ионной форме)

Пример 2. Для $FeCl_3$ гидролиз протекает в три ступени и идет по катиону (pH < 7):

а) первая ступень гидролиза:

$FeCl_3 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)Cl_2 + HCl$ (уравнение в молекулярной форме)

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} + H^+$ (уравнение в ионной форме)

б) вторая ступень гидролиза:

$Fe(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2Cl + HCl$ (уравнение в молекулярной форме)

$Fe(OH)^{2+} + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2^+ + H^+$ (уравнение в ионной форме)

в) третья ступень гидролиза:

$Fe(OH)_2Cl + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + HCl$ (уравнение в молекулярной форме)

$Fe(OH)_2^+ + H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_3 + H^+$ (уравнение в ионной форме)

Как правило, в этих случаях гидролиз в основном протекает только по первой ступени, однако реакцию можно усилить разбавлением раствора либо же его нагреванием.

Так, например, сульфат алюминия в сильно разбавленном водном растворе гидролизуется полностью с образованием нерастворимого гидроксида, что используется при очистке сточных вод. Гидролиз карбоната натрия можно довести до конца длительным кипячением его раствора. Гидролиз хлорида железа(III) протекает до образования гидроксида железа при нагревании раствора.

Примеры гидролиза кислых солей слабых многоосновных кислот

Эти соли в растворе также частично подвергаются гидролизу, однако предсказать без расчета, какую среду (кислую, щелочную или нейтральную) будут иметь их растворы, затруднительно.

Таблица 14.1

Варианты протекания гидролиза

Соли, не подвергающиеся гидролизу	**Соли, подвергающиеся гидролизу**			
	обратимо со смещением равновесия			**необратимо**
	влево		**вправо**	
$\leftarrow$	$\xleftarrow{\rightarrow}$	$\xleftarrow{\rightarrow}$	$\xrightarrow[\leftarrow]{}$	$\rightarrow \downarrow, \uparrow$
Катион сильн. к-ты + + анион сильн. осн-я	Катион сильн. к-ты + + анион слаб. осн-я	Катион слаб. к-ты + + анион сильн. осн-я	Катион слаб. к-ты + + анион слаб. осн-я	
	Гидролиз по аниону, среда раствора слабощелочная	Гидролиз по катиону, среда раствора слабокислая	Гидролиз и по катиону, и по аниону, среда раствора зависит от соотношения констант диссоциации, образующихся кислоты и основания, чаще всего близка к нейтральной	
Лакмус — фиолетовый, метилоранж — оранжевый, фенолфталеин — бесцветный	Лакмус — синий, метилоранж— желтый, фенолфталеин — малиновый	Лакмус — красный, метилоранж — красный, фенолфталеин — бесцветный	Незначительное изменение цвета индикатора в зависимости от характера среды	

Пример 1. При растворении $NaHCO_3$ соль диссоциирует полностью с образованием иона натрия и гидрокарбонат-иона:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

Затем в растворе устанавливаются следующие равновесия:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \quad (2)$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+ \quad (3)$$

Среда раствора определяется относительными положениями равновесий (2) и (3). В данном случае равновесие (2) сдвинуто вправо сильнее, чем равновесие (3), в итоге среда раствора *слабощелочная* (pH = 8,3).

Пример 2. В растворе $NaHSO_3$ устанавливаются аналогичные равновесия:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (1)$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 + OH^- \quad (2)$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows SO_3^{2-} + H^+ \quad (3)$$

В этом случае равновесие (2) сдвинуто вправо слабее, чем равновесие (3), в итоге среда раствора *слабокислая* (pH = 4,6).

Слабокислая среда характеризует растворы дигидрофосфатов калия и натрия (pH = 4,7), а в растворах гидрофосфатов тех же элементов среда будет слабощелочной (pH = 9,8).

Гидролиз соли можно частично подавить, если в ее раствор добавить сильную кислоту (в случае соли, гидролизующейся по катиону) или сильное основание (в случае соли, гидролизующейся по аниону).

При смешивании растворов двух гидролизующихся солей, один из которых один имеет кислую среду, а второй — щелочную, происходит усиление гидролиза обеих солей (совместный гидролиз), причем результат процесса часто зависит от порядка смешивания растворов.

Процессы гидролиза оказывают непосредственное воздействие на протекание многих реакций в организме. С ними связано постоянство кислотности крови и других жидкостей. Учет гидролиза необходим при решении вопроса о совместимости лекарственных препаратов, назначаемых пациенту, а также в случае попадания токсических веществ в организм для правильного оказания медицинской помощи.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. К раствору, содержащему 0,2 моль хлорида железа(III), добавили раствор, содержащий 0,3 моль карбоната калия. Определите реакцию среды в полученном растворе. Проведите необходимые расчеты и напишите уравнения реакций.
   Ответ. Кислая среда.
2. К равным объемам растворов соляной и уксусной кислот одинаковой молярной концентрации добавили равные объемы раствора КОН. В растворе, содержавшем соляную кислоту, реакция среды оказалась

нейтральной. Какова реакция среды во втором растворе? Напишите уравнения реакций.

Ответ. Щелочная среда.

3. К равным объемам растворов аммиака и гидроксида калия одинаковой молярной концентрации добавили равные объемы раствора азотной кислоты. В растворе, содержавшем аммиак, реакция среды оказалась нейтральной. Какова реакция среды во втором растворе? Поясните свой ответ, записав необходимые уравнения реакций.

Ответ. Щелочная среда.

4. Смешали попарно равные объемы растворов двух солей: нитрата свинца и сульфида рубидия. Какой будет реакция среды в каждом из полученных растворов при следующих соотношениях исходных молярных концентраций этих растворов: а) $c(Pb(NO_3)_2) > c(Rb_2S)$; б) $c(Pb(NO_3)_2) < c(Rb_2S)$; в) $c(Pb(NO_3)_2) = c(Rb_2S)$? Напишите уравнения всех реакций.

Ответ. а) Кислая среда; б) щелочная среда; в) нейтральная среда.

5. Смешали попарно равные объемы растворов двух солей: сульфата цинка и карбоната натрия. Какой будет реакция среды в каждом из полученных растворов при следующих соотношениях исходных молярных концентраций этих растворов: а) $c(ZnSO_4) > c(Na_2CO_3)$; б) $c(ZnSO_4) < c(Na_2CO_3)$; в) $c(ZnSO_4) = c(Na_2CO_3)$? Напишите уравнения всех реакций.

Ответ. а) Кислая среда; б) щелочная среда; в) нейтральная среда.

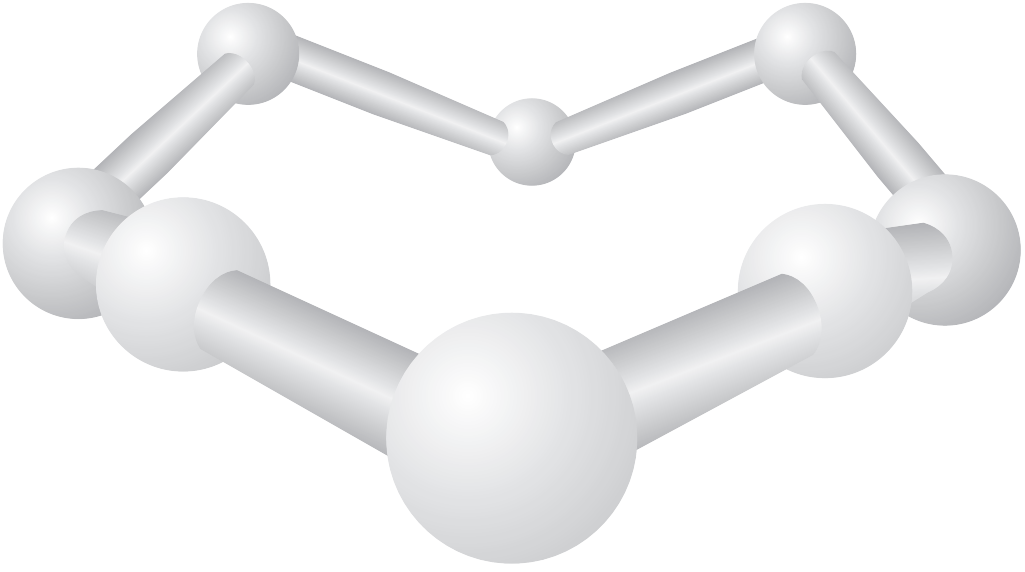
6. Смешали попарно равные объемы растворов двух солей: хлорида бария и силиката натрия. Какой будет реакция среды в каждом из полученных растворов при следующих соотношениях исходных молярных концентраций этих растворов: а) $c(BaCl_2) > c(Na_2SiO_3)$; б) $c(BaCl_2) < c(Na_2SiO_3)$; в) $c(BaCl_2) = c(Na_2SiO_3)$? Напишите уравнениями всех реакций.

Ответ. а) Нейтральная среда; б) щелочная среда; в) нейтральная среда.

ЧАСТЬ II

ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ (НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

II.1. НЕМЕТАЛЛЫ



Глава 15

ВОДОРОД И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

15.1. Водород

Первый химический элемент в Периодической системе — водород — занимает в ней особое положение:

- электронная конфигурация атома водорода $1s^1$ подобна конфигурации валентных электронов щелочных металлов и, как и щелочные металлы, водород является восстановителем, проявляя степень окисления +1;
- подобно элементам подгруппы углерода, водород имеет наполовину заполненный внешний энергетический уровень;
- для завершения внешнего энергетического уровня атому водорода не хватает одного электрона, что обусловливает существование гидрид-иона H^- и сходство водорода с галогенами.

Элемент водород существует в виде трех изотопов, каждый из которых имеет свое название и существенно отличается по своим физическим и химическим свойствам от других изотопов. На долю первого изотопа, *протия*, приходится 99,985% всех атомов водорода в природе, его атомное ядро представляет собой элементарную частицу — протон. Второй изотоп, *дейтерий*, называют также тяжелым водородом. Для его обозначения используют символ D. В природе его содержание составляет 0,015% от общего числа атомов. Третий изотоп водорода — радиоактивный *тритий* (символ T), его период полураспада — 12,26 лет.

При обычных условиях устойчивой формой простого вещества является молекула H_2 (диводород).

Водород является самым распространенным элементом во Вселенной, входя в состав звезд и межгалактического газа. Свободного простого вещества водорода в атмосфере Земли очень мало. В следовых количествах он находится лишь в верхних слоях атмосферы, поскольку легко преодолевает гравитационное поле Земли. По содержанию в земной коре элемент водород занимает лишь 9-е место (1% по массе). Большая часть водорода Земли связана в воду, а также входит в состав органических соединений.

Физические свойства водорода

Водород — газ без вкуса, запаха и цвета — самый легкий из всех известных веществ (в 14,4 раза легче воздуха), имеет плотность 0,0899 г/л при 0 °C и 1 атм. Водород малорастворим в воде (2,1 объема в 100 объемах воды при н. у.) и в других растворителях. Многие переходные металлы и их сплавы способны обратимо поглощать большое количество водорода, который при этом диссоциирует на атомы и занимает пустоты в кристаллической решетке металла. Так,

один объем палладия способен поглотить до 900 объемов водорода. Водород имеет очень высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью металлов. Теплопроводность водорода приблизительно в 7 раз выше теплопроводности воздуха.

Получение водорода

1. Основным промышленным способом получения водорода в настоящее время является газификация твердого топлива перегретым водяным паром при 1000 °C:

$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO\uparrow + H_2\uparrow$

или каталитическая конверсия природного газа с водяным паром при высокой температуре в присутствии никелевого катализатора (пароводяная конверсия метана, 1000 °C):

$CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO\uparrow + 3H_2\uparrow$

Полученный водород далее очищают от токсичного CO, проводя его конверсию на железохромовом катализаторе; образующийся при этом углекислый газ поглощается раствором карбоната калия или водой под давлением:

$CO + H_2O \xrightarrow{\text{кат.}} CO_2 + H_2$

$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 \rightarrow 2KHCO_3$

2. Чистый водород образуется при электролизе воды, содержащей электролиты (NaOH или Na_2SO_4):

$2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow,$

а также в качестве побочного продукта при электролизе водных растворов хлоридов, гидроксидов и других соединений с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства:

$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

3. В лаборатории водород получают при действии на цинк раствором соляной кислоты в аппарате Киппа:

$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

Его также можно получать растворением алюминия, цинка или кремния в щелочах:

$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

$Zn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$

$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$

или взаимодействием гидридов щелочных или щелочноземельных металлов с водой:

$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

Химические свойства водорода

Связь H–H является одной из самых прочных σ-связей, термическая диссоциация которой наступает при температуре выше 2000 °C. Этим объясняется то, что при комнатной температуре водород

малореакционноспособен и медленно реагирует с большинством реагентов. Взаимодействие водорода с галогенами и кислородом протекает по радикальному механизму.

1. При комнатной температуре водород реагирует только со фтором, реакционная смесь взрывается даже в темноте. С хлором и бромом реакция возможна при облучении ультрафиолетом, а реакция с йодом обратима, и равновесие сдвинуто в сторону простых веществ:

$F_2 + H_2 \rightarrow 2HF$

$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{t^\circ \text{ или } h\nu} 2HCl$

$2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$

Взаимодействие с хлором и бромом является примером простейшей цепной реакции:

$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\bullet$ (стадия инициирования)

$\left.\begin{array}{l} Cl\bullet + H_2 \rightarrow HCl + H\bullet \\ H\bullet + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\bullet \end{array}\right\}$ стадии развития цепи

2. С кислородом водород образует взрывчатую смесь — гремучий газ, однако реакция начинается только при поджигании:

$O_2 + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2O$

3. При пропускании H_2 через расплавленную серу образуется сероводород:

$S_{(\text{расплав})} + H_2 \xrightarrow{t^\circ} H_2S\uparrow$

4. В присутствии катализатора водород обратимо реагирует с азотом с образованием аммиака:

$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$ (Fe, 300–400 °C, 20–30 МПа)

5. При 450 °C водород реагирует с углеродом. Выход метана не превышает 20%:

$C + 2H_2 \xrightarrow{t^\circ} CH_4\uparrow$

С фосфором, бором и кремнием водород непосредственно не взаимодействует. Водородные соединения этих элементов обычно получают косвенным путем, например:

$3Ca + 2P \xrightarrow{t^\circ} Ca_3P_2$

$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3\uparrow + 3Ca(OH)_2$

В вышеприведенных реакциях (пп. 1–5) водород является восстановителем и образует летучие ***ковалентные гидриды***. Свойства этих соединений, имеющих молекулярное строение, определяются характером элемента. Ковалентные гидриды могут проявлять кислотные (HCl, H_2S), амфотерные (H_2O) или основные свойства (NH_3) и будут рассмотрены далее.

6. В реакциях со щелочными и щелочноземельными металлами водород выступает в качестве окислителя, образуя при нагревании

ионные* (*солеобразные*) *гидриды, построенные из анионов H^- и катионов металла:

$2Na + H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2NaH$

$Ca + H_2 \xrightarrow{t^\circ} CaH_2$

Ионные гидриды легко взаимодействуют с водой, что может служить удобным лабораторным способом получения водорода:

$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$

Они способны взаимодействовать с оксидами металлов и с азотом:

$3ZnO + 2AlH_3 \rightarrow 3Zn + 2Al + 3H_2O$

$3CaH_2 + N_2 \rightarrow Ca_3N_2 + 3H_2$

Ионные гидриды термически неустойчивы, при нагревании без плавления разлагаются на металл и водород (кроме LiH и CaH_2, которые разлагаются после плавления).

$2NaH \xrightarrow{t^\circ} 2Na + H_2$

Переходные *d*- и *f*-металлы образуют ***металлические гидриды***, по некоторым свойствам (электро- и теплопроводности, магнитным свойствам) напоминающие металлы и часто имеющие нестехиометрический состав.

7. Водород используют в качестве восстановителя при получении металлов, оксидов и галогенидов элементов в низких степенях окисления, причем чем выше температура реакции, тем водород активнее:

$MoO_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} Mo + 3H_2O$

$Mn_3O_4 + H_2 \xrightarrow{t^\circ} 3MnO + H_2O$

$2FeCl_3 + H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2FeCl_2 + 2HCl$

При 1000 °C водород способен восстанавливать сульфаты до сульфидов:

$BaSO_4 + 4H_2 \xrightarrow{t^\circ} BaS + 4H_2O$

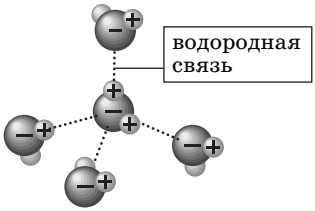
8. Водород реагирует со многими органическими веществами (реакции гидрирования алкенов, алкинов, диенов, аренов, жиров, восстановление нитросоединений, альдегидов и углеводов). С этими реакциями вы можете ознакомиться в части III «Органическая химия».

15.2. Вода

Вода, H_2O, — наиболее распространенное соединение водорода на Земле. Водная оболочка Земли — гидросфера — занимает около 71% всей поверхности.

Физические свойства воды

Необычные свойства воды связаны со строением ее молекулы. Атом кислорода находится в состоянии sp^3-гибридизации. Молекула имеет угловую форму, с углом между связями 104,5°. Две из



четырех гибридных орбиталей кислорода образуют связи O–H, на двух других находятся неподеленные пары электронов. Благодаря межмолекулярным водородным связям вода образует устойчивые ассоциаты.

Чистая (дистиллированная) вода — жидкость без запаха. В тонком слое вода бесцветна, в толстом — имеет голубоватую окраску, так как поглощает электромагнитные волны в красном диапазоне видимого света. Вода плохо проводит тепло и имеет самую высокую теплоемкость среди жидкостей. В структуре льда каждая молекула воды окружена четырьмя соседними молекулами посредством водородных связей с участием обеих электронных пар кислорода. Молекулы находятся на равном расстоянии друг от друга и расположены в углах тетраэдра, в результате чего образуется прочный каркас. Поскольку длина водородной связи больше пониженной связи O–H, в этом каркасе образуются полости, что приводит к пониженной плотности льда, которая составляет 0,91 г/см^3.

Теплота плавления льда аномально высока, например, она в 13,5 раз выше, чем у свинца. Плавление льда приводит к разрушению каркаса. Часть молекул воды, образовавшихся при разрушении ассоциатов, попадает внутрь оставшихся фрагментов каркаса. Это приводит к аномальному росту плотности в интервале температур от 0 до 4 °C. Плотность воды имеет максимум при 4°C (1 г/мл). В жидкой воде выше этой температуры и вплоть до температуры кипения межмолекулярное взаимодействие обеспечивается лишь одной неподеленной парой электронов кислорода. Водяной пар состоит из неассоциированных молекул воды.

Химические свойства воды

Вода — высокоактивное химическое вещество. Она способна к самоионизации (автопротолизу), но в чистом виде обладает очень слабой электрической проводимостью ($[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$):

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Автопротолиз — обратимый процесс образования равного числа катионов и анионов из незаряженных молекул жидкого индивидуального вещества за счет перехода протона от одной молекулы к другой.

В большом множестве реакций, в которых участвует вода, она может быть как окислителем, так и восстановителем, проявлять свойства как основания, так и кислоты, вступать в реакции присоединения к молекулам, содержащим кратные связи.

1. Вода взаимодействует с некоторыми неметаллами, проявляя окислительные свойства или способствуя протеканию реакций дисмутации:

$$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO + H_2 \text{ (водяной газ)}$$
$$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO$$

2. В реакции с металлами вода выступает как окислитель:

$2Na + H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$ (со щелочными и щелочноземельными металлами)

$3Fe_{(раскал.)} + 4H_2O \xrightarrow{t^\circ} Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$ (с металлами средней активности)

3. Вода выступает в роли восстановителя в реакции со фтором и с некоторыми фторидами или в процессе фотосинтеза:

$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2\uparrow$

$4CoF_{3\,(р\text{-}р)} + 2H_2O \rightarrow 4CoF_2 + O_2\uparrow + 4HF$

$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$

4. Вода реагирует с кислотными и основными оксидами с образованием кислот и щелочей:

$H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

5. Многие соли, образованные слабыми кислотами и (или) слабыми основаниями, в воде подвергаются обратимому или необратимому гидролизу, например:

$ZnCl_2 + H_2O \rightleftarrows ZnOHCl + HCl$

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

6. Наличие у атома кислорода двух неподеленных пар электронов делает молекулу воды активным лигандом, образующим с катионами *d*-металлов устойчивые комплексные ионы: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Аквакомплексы многих *d*-металлов интенсивно окрашены: аквакомплексы меди(II) — в голубой цвет, никеля(II) — в зеленый, кобальта(II) — в розовый.

При выпаривании растворов некоторых солей они выпадают в виде кристаллогидратов, например:

$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — кристаллическая сода (декагидрат карбоната натрия),

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос [пентагидрат сульфата меди(II)].

Кристаллизационная вода обычно может быть удалена нагреванием.

7. Вода реагирует с различными органическими соединениями (реакции гидратации алкенов и алкинов, гидролиз сложных эфиров, ди- и полисахаридов, пептидов и белков и др.). С этими реакциями также можно ознакомиться в части III «Органическая химия».

15.3. Пероксид водорода

Пероксид водорода, H_2O_2, — бесцветная сиропообразная жидкость. В чистом виде пероксид водорода очень неустойчив и способен самопроизвольно разлагаться со взрывом, его 30%-й раствор известен под названием «пергидроль». Пероксид водорода неограниченно

смешивается с водой и, подобно ей, образует молекулярные ассоциаты за счет водородных связей.

Молекула пероксида водорода состоит из двух ОН-групп, связанных кислородным (пероксидным) мостиком О–О. Пространственное строение молекулы обусловлено отталкиванием между электронами связей О–Н и неподеленными парами электронов кислорода. Молекула имеет угловую форму, ОН-группы лежат в разных плоскостях.

При комнатной температуре пероксид водорода и его растворы разлагаются под действием света, поэтому H_2O_2 хранят в темной посуде в прохладном месте:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2H_2O + O_2\uparrow$$

Эта реакция катализируется ионами переходных металлов (Cu, Fe, Mn), хлорид-ионами и некоторыми ферментами (пероксидазой и каталазой).

Получение пероксида водорода

1. Впервые H_2O_2 был получен Тенаром в 1820 г. действием твердого пероксида бария на охлажденную до 0 °С разбавленную H_2SO_4 с последующим отделением осадка $BaSO_4$:

$$BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

2. В промышленности производство H_2O_2 основано на окислении кислородом воздуха некоторых органических соединений, как, например, в процессе каталитического окисления изопропилового спирта:

$$(CH_3)_2CHOH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}O + H_2O_2$$

Химические свойства пероксида водорода

1. Раствор пероксида водорода имеет слабокислую среду из-за диссоциации его молекул:

$$H_2O_2 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO_2^-$$

Константа диссоциации по первой ступени $K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$.

Как кислота пероксид водорода взаимодействует с основаниями. В растворе NaOH с pH 13 ионизация H_2O_2 проходит на 95% с образованием гидропероксида натрия:

$$H_2O_2 + NaOH \rightarrow NaOOH + H_2O$$

2. Кристаллические пероксиды металлов образуются при непосредственном взаимодействии некоторых металлов с кислородом:

$$2Na + O_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2O_2$$

3. Кислород в пероксиде водорода имеет степень окисления –1, поэтому он может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Как правило, это зависит не от характера среды (кислая, нейтральная или щелочная) и гомогенности или гетерогенности процесса, а от окислительно-восстановительных свойств партнера по реакции.

Примеры реакций, в которых пероксид водорода выступает в роли окислителя:

$2NaI + Na_2O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow I_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$

$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 8H_2O$

$PbS_{(тв)} + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$

Примеры реакций, в которых пероксид водорода проявляет себя как восстановитель:

$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$

$H_2O_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + O_2\uparrow$

$2KOH + Cl_2 + H_2O_2 \rightarrow 2KCl + O_2\uparrow + 2H_2O$

$H_2O_2 + Ag_2O \rightarrow 2Ag + O_2\uparrow + H_2O$

$H_2O_2 + 2AgNO_3 + 2NH_3 \rightarrow 2Ag + O_2\uparrow + 2NH_4NO_3$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Допишите и уравняйте следующие реакции:

   а) $H_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ}$ б) $Al_4C_3 + H_2O \rightarrow$ в) $Ca + HCl \rightarrow$

   г) $Li + H_2O \rightarrow$ д) $C + H_2 \xrightarrow{t^\circ}$ е) $Zn + NaOH + H_2O \rightarrow$

   ж) $CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^\circ}$ з) $CaH_2 + H_2O \rightarrow$ и) $CO + H_2O \xrightarrow{кат.}$

   к) $H_2 + CuO \xrightarrow{t^\circ}$ л) $Mg_3N_2 + H_2O \rightarrow$ м) $Ba + H_2 \rightarrow$

2. Напишите последовательность уравнений химических реакций согласно предложенной схеме (реакции не должны повторяться).

   $H_2 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2 \rightarrow NaH \rightarrow H_2 \rightarrow HCl \rightarrow H_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O \rightarrow KOH \rightarrow$

   $\rightarrow H_2O \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow H_2O \rightarrow H_2O_2 \rightarrow HCl$

3. С какими из перечисленных веществ будет реагировать вода: медь, барий, хлор, оксид рубидия, оксид азота(IV), оксид углерода(II), карбид кальция, фосфид кальция, нитрид магния? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

4. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, указав окислитель и восстановитель.

   $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + \ldots$

   $Al + NaOH + \ldots \rightarrow \ldots + \ldots$

   $KMnO_4 + H_2O_2 + \ldots \rightarrow MnSO_4 + \ldots + \ldots + \ldots$

   $Mn(NO_3)_2 + H_2O_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + \ldots + \ldots$

   $KI + H_2O_2 + \ldots \rightarrow I_2 + \ldots + \ldots$

5. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:

   а) пероксид водорода, серная кислота, оксид кремния(IV), иодид калия, гидрофосфат калия;

   б) пероксид водорода, аммиак, гидрокарбонат натрия, сульфат натрия, нитрат серебра;

   в) гидроксид калия, нитрат натрия, бериллий, хлорид аммония, гидросульфат натрия;

г) пероксид водорода, перманганат калия, гидрокарбонат натрия, хлорид калия, гидроксид натрия.

Допустимо использование водных растворов веществ. Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.

6. Из предложенных в задании 5 (а–г) перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможны реакции ионного обмена, не приводящие к выделению газа или образованию осадка. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
7. 0,4 моль кремния растворили в избытке раствора гидроксида натрия. В полученном растворе суммарная масса катионов оказалась в 1,3 раза меньше суммарной массы анионов. Определите количество вещества гидроксида натрия в исходном растворе.
   Ответ. 1,3 моль.
8. 0,2 моль цинка растворили в избытке раствора гидроксида натрия. В полученном растворе суммарная масса катионов оказалась в 2,17 раза меньше суммарной массы анионов. Определите количество вещества гидроксида натрия в полученном растворе.
   Ответ. 0,2 моль.
9. Определите объемное соотношение газа, выделившегося при растворении образца сплава бериллия с алюминием в водном растворе гидроксида калия, и кислорода, требующегося для полного окисления такого же образца сплава.
   Ответ. 1 : 2.
10. Образец сплава марганца с цинком и образец неизвестного металла, равные по массе, обработали избытком соляной кислоты, при этом выделились одинаковые объемы газа. Назовите металлы, которые могли бы дать подобный результат. Поясните свой ответ.
11. Кальций нагрели в атмосфере водорода. Продукт реакции обработали водой, выделившийся газ пропустили над нагретым оксидом цинка, а в раствор добавили кальцинированную соду. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Натрий сожгли в атмосфере кислорода. Полученное твердое вещество растворили в разбавленной серной кислоте, а к раствору добавили иодид натрия. Раствор приобрел темную окраску, которая исчезла после добавления к нему сероводородной воды. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. Гидрид калия растворили в воде. В полученный раствор внесли порошок цинка до полного насыщения раствора. Затем через полученный прозрачный раствор пропустили углекислый газ. Реакционную смесь выпарили, прокалили и сплавили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
14. Натрий нагрели в атмосфере водорода. При добавлении к полученному веществу воды наблюдали выделение газа и образование прозрачного раствора. Через этот раствор пропустили бурый газ, образовавшийся в результате взаимодействия меди с концентрированным раствором азотной кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Гидрид натрия растворили в 100 мл воды и получили раствор с массовой долей щелочи 39,1%. Определите объем соляной кислоты

с массовой долей 3,65% и плотностью 1,01 г/мл, необходимый для нейтрализации полученного раствора щелочи.
Ответ. 99 мл.

16. При обработке гидрида кальция раствором соляной кислоты массой 100 г с массовой долей HCl 7,3% выделилось 6,72 л водорода (н. у.). Определите состав полученного раствора (в массовых долях).
Ответ. 10,59%, 3,50%.
17. При обработке гидрида кальция раствором соляной кислоты массой 200 г с массовой долей HCl 7,3% выделилось 6,72 л (н. у.) водорода. Рассчитайте массовую долю хлорида кальция в полученном растворе.
Ответ. 8,09%.
18. При обработке 11,54 г смеси алюминия с оксидом алюминия раствором гидроксида натрия с массовой долей 40% и плотностью 1,4 г/мл выделилось 4,2 л (н. у.) газа. Определите состав исходной смеси в массовых долях и объем раствора гидроксида натрия, вступившего в реакцию.
Ответ. 29,25%, 70,75%; 20,4 мл.
19. При обработке смеси магния и алюминия избытком водного раствора гидроксида натрия выделилось 22,4 л (н. у.) водорода, а при действии на такое же количество смеси избытка соляной кислоты выделилось 67,2 л (н. у.) водорода. Определите состав исходной смеси металлов в массовых долях.
Ответ. 72,73%, 27,27%.
20. При обработке 5 г смеси железа, алюминия и меди избытком соляной кислоты выделилось 1904 мл (н. у.) газа, а при действии на такое же количество смеси избытка раствора щелочи выделилось 672 мл (н. у.) газа. Определите состав исходной смеси металлов в массовых долях.
Ответ. 61,6%, 10,8%, 27,6%.
21. При обработке смеси цинка, меди и железа избытком концентрированного раствора щелочи выделился газ, масса нерастворившегося остатка при этом оказалась на 50% меньше массы исходной смеси. Затем остаток обработали избытком соляной кислоты, в результате чего объем выделившегося газа оказался равным объему газа, выделившегося при первой обработке (объемы измерялись при одинаковых условиях). Определите массовые доли металлов в исходной смеси.
Ответ. 50%, 6,92%, 43,98%.
22. Избыток сплава бария с кальцием обработали некоторым количеством соляной кислоты ($\rho = 1,15$ г/мл), при этом выделился газ, объем которого при н. у. в 607 раз больше объема израсходованной кислоты. Определите массовую долю хлороводорода в использованной соляной кислоте.
Ответ. 29,92%.
23. В результате растворения смеси пероксидов калия и натрия массой 66,5 г в воде, содержащей небольшое количество соли марганца, образовалось 1,5 л раствора, содержащего гидроксиды калия и натрия. При этом выделилось 8,4 л (н. у.) кислорода. Определите состав исходной смеси пероксидов в массовых долях и молярные концентрации щелочей в растворе.
Ответ. 41,35%, 58,65%; 0,167 моль/л, 0,333 моль/л.

24. В 50 мл метанола ($\rho = 0{,}79$ г/мл) растворили такое количество лития, что массовая доля алкоголята в полученном растворе составила 36,28%. К полученному раствору добавили 20 мл воды и пропустили в него 6,72 л оксида углерода(IV). Определите массовые доли веществ в конечной смеси.
Ответ. 9,85%, 18,1%, 52,6%.
25. Некоторое количество смеси этилацетата с водой, в которой массовая доля сложного эфира составляет 87,5%, обработали избытком натрия, при этом выделилось 3,92 л (н. у.) газа. В такое же количество исходной смеси добавили каплю серной кислоты и нагревали до установления равновесия. Равновесную смесь быстро охладили и также обработали избытком натрия. При этом выделилось 7,28 л (н. у.) газа. Определите массовые доли веществ в равновесной смеси. (Реакцией натрия с серной кислотой пренебречь.)
Ответ. ω(кислоты) = 35,7%, ω(эфира) = 35,1%, ω(спирта) = 27,4%, ω(воды) = 1,79%.

Глава 16

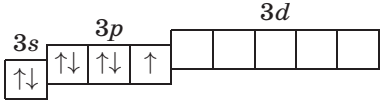
ЭЛЕМЕНТЫ VIIA ПОДГРУППЫ

16.1. Общая характеристика

Главная подгруппа VII группы содержит шесть элементов: фтор (F), хлор (Cl), бром (Br), йод (I), астат (At) и теннессин (Ts). Общее название этих элементов — галогены, что означает «рождающие соли», так как большинство их соединений — типичные соли. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2np^5.

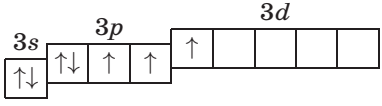
В Периодической системе каждый галоген является предпоследним элементом в своем периоде, до завершения устойчивой электронной структуры ему не хватает одного электрона, поэтому галогены обладают ярко выраженными неметаллическими свойствами. Атомы галогенов характеризуются большой энергией ионизации и сродством к электрону. Фтор в своих соединениях одновалентен и имеет отрицательную степень окисления -1. Остальные элементы могут проявлять как отрицательную (-1), так и положительные степени окисления; наиболее характерны из них $+1$, $+3$, $+5$ и $+7$.

Рассмотрим варианты заполнения электронами энергетических уровней галогена на примере атома хлора. Электронная конфигурация хлора *в основном состоянии* — $1s^22s^22p^63s^23p^53d^0$.

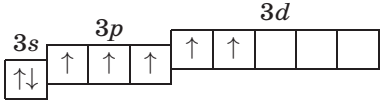


На *p*-орбитали находится 1 неспаренный электрон; валентность: I; возможные степени окисления: -1 (HCl) и $+1$ (HClO).

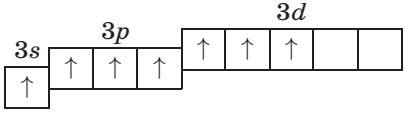
Возбужденные состояния атома хлора:



валентность: III; степень окисления: $+3$ ($HClO_2$);



валентность: V; степень окисления: $+5$ ($HClO_3$);



валентность: VII; степень окисления: $+7$ ($HClO_4$).

С увеличением порядкового номера окислительная активность простых веществ понижается, увеличивается восстановительная активность отрицательных ионов.

Фтор встречается в природе в виде фторидов: CaF_2 (флюорит), Na_3AlF_6 (криолит); хлор — в виде хлоридов: NaCl (галит),

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит), KCl (сильвин), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит); бром содержится в морской воде в виде бромидов. Йод выделяют из морской воды, буровых вод и золы бурых водорослей. В морской воде и буровых водах йод находится в виде иодидов, в золе — в виде иодатов. Астат и теннессин — неустойчивые элементы.

Для галогенов имеется сходство как в методах получения, так и в химических свойствах простых веществ и их соединений, поэтому в этом разделе приводится в основном общая характеристика галогенов и их соединений.

16.2. Простые вещества

Галогены образуют двухатомные молекулы, имеют окраску и запах, который выдает их присутствие в воздухе даже в малых концентрациях. Прочность связи X−X в молекулах галогенов изменяется в подгруппе немонотонно: $F_2 \ll Cl_2 > Br_2 > I_2$. В молекуле фтора связь лишь немногим прочнее, чем в молекуле йода. Температуры плавления и кипения монотонно повышаются по мере увеличения размера атомов и усиления межмолекулярного взаимодействия.

Получение галогенов

Получение галогенов основано на окислении их соединений с металлами или водородом. Выбор способа получения зависит также от природы галогена.

1. Хлор в промышленности в основном получают электролизом водных растворов NaCl или KCl:

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$$

2. Хлор в лаборатории получают действием различных окислителей на соляную кислоту, например:

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^\circ} Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2\uparrow + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O$$

$$KClO_3 + 6HCl \rightarrow 3Cl_2\uparrow + KCl + 3H_2O$$

Соляную кислоту можно заменить смесью хлорида натрия и серной кислоты:

$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

3. Для получения брома и йода пригодны те же типы химических реакций (эти галогены окисляются легче хлора), например:

$$2NaBr + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + Br_2 + H_2\uparrow$$

$$MnO_2 + 4HI \rightarrow I_2 + MnI_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HBr \rightarrow 5Br_2 + 2MnBr_2 + 2KBr + 8H_2O$$

4. Практически же наиболее простым способом получения брома и йода является пропускание газообразного хлора через растворы бромидов и иодидов:

$$2NaBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2NaCl$$

$$2NaI + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2NaCl$$

5. Фтор получают электролизом расплавленных фторидов.

$2NaF \xrightarrow{\text{электролиз}} F_2\uparrow + 2Na$

Химические свойства галогенов

Галогены — самые активные неметаллы. Химическая связь в молекулах галогенов может разрываться по гомолитическому и гетеролитическому механизмам. Гетеролитический распад наиболее вероятен для йода. При взаимодействии с металлами и неметаллами связь в молекулах галогенов чаще всего разрывается гомолитически, чему способствует освещение или нагревание. Катализаторы — кислоты Льюиса — могут провоцировать гетеролитический разрыв связи галоген—галоген. От фтора к йоду окислительная способность уменьшается, а восстановительная увеличивается. Относительная электроотрицательность по Полингу равна 4,00, 3,20, 3,90, 2,70, 2,20 для фтора, хлора, брома, йода и астата соответственно.

Из-за низкой энергии связи и высокой окислительной способности фтор является самым активным галогеном. Он реагирует практически со всеми элементами, при этом если элемент проявляет несколько степеней окисления, то, как правило, образуются высшие возможные фториды.

Реакции веществ с хлором протекают менее энергично. Бром также является сильным окислителем, причем жидкий бром со многими простыми веществами реагирует энергичнее газообразного хлора.

1. Взаимодействие с неметаллами при небольшом нагревании приводит к образованию ковалентных соединений:

$2S + Cl_2 \rightarrow S_2Cl_2$ (образуются также SCl_2 и SCl_4)

В случае фтора образуется SF_6, бром дает S_2Br_2, йод с серой не реагирует.

$2P + 3Cl_{2\,(\text{нед.})} \rightarrow 2PCl_3$

$2P + 5Cl_{2\,(\text{изб.})} \rightarrow 2PCl_5$

Остальные галогены образуют аналогичные продукты, однако ставится под сомнение существование PI_5. С кислородом галогены непосредственно не реагируют.

2. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов — вещества с ионной связью. Многие галогениды алюминия и переходных металлов имеют полимерное строение с преимущественно ковалентной связью. Безводные галогениды можно получить непосредственным взаимодействием металла с галогенами или галогеноводородами:

$Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

$Fe + 2HCl_{(г)} \xrightarrow{t^\circ} FeCl_2 + H_2\uparrow$

Ионные галогениды, кроме фторидов, не подвергаются гидролизу по аниону. Водные растворы фторидов щелочных металлов имеют щелочную среду:

$2F^- + H_2O \rightleftarrows HF_2^- + OH^-$

3. Водные растворы галогенов известны давно. При нагревании растворимость хлора в воде уменьшается, брома — практически не изменяется, а йода — повышается. Растворимость брома или йода можно повысить, добавив в раствор бромид или иодид металла. При этом происходит образование комплекса:

$KI + I_2 \rightarrow KI_3$

Взаимодействие галогенов с водой — сложный процесс, включающий гетеролитичекий разрыв связи и окислительно-восстановительное диспропорционирование:

$H_2O + Cl_2 \rightleftarrows HCl + HClO$ (хлорная вода)

Йод практически не реагирует с водой; фтор окисляет воду со взрывом:

$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$

4. В присутствии щелочей реакция диспропорционирования протекает необратимо:

$Cl_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{холодный раствор}} NaCl + NaClO + H_2O$

$3Cl_2 + 6NaOH \xrightarrow{t^\circ} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

$Cl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(ClO)Cl + H_2O$

Бром реагирует аналогично хлору, а йод при любой температуре реагирует согласно уравнению

$3I_2 + 6NaOH \xrightarrow{\text{холодный раствор}} 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$

Реакция со фтором протекает по-иному:

$2F_2 + 2NaOH \rightarrow OF_2 + 2NaF + H_2O$

5. Из кислот с хлором взаимодействуют лишь те, которые способны окисляться:

$HNO_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + 2HCl$

Для йода характерны восстановительные свойства:

$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 2H_2O$

6. Качественная реакция с крахмалом с образованием синего окрашивания используется для обнаружения йода в малых концентрациях.

16.3. Соединения галогенов с водородом

Все галогеноводороды — бесцветные газы, за исключением фтороводорода, который в прохладном помещении может находиться в жидком состоянии ($t_{кип} = 19{,}4\ ^\circ C$). Устойчивость галогеноводородов уменьшается при переходе от HF к HI.

Водные растворы галогеноводородов проявляют свойства кислот, причем сила кислот возрастает в ряду от HF (кислоты средней силы) до HI (сильная кислота), так как увеличивается радиус атома галогена и соответственно уменьшается энергия связи. За счет образования водородной связи в растворах фтороводородной кислоты образуются гидрофторид-ионы HF_2^-. Кислые фториды щелочных металлов выделены и в твердом виде, при нагревании они разлагаются:

$$HF + F^- \rightleftarrows HF_2^-$$

$$KHF_2 \xrightarrow{t^\circ} KF + HF\uparrow$$

Получение галогеноводородов

1. Прямой синтез из элементов. Важным промышленным способом получения хлороводорода является сжигание водорода в атмосфере хлора:

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2HCl$$

Для брома и йода эта реакция обратима, а фтор реагирует со взрывом.

2. Вытеснение галогеноводородов из их солей. В лаборатории HCl удобно получать из твердых хлоридов, обрабатывая их серной кислотой:

$$NaCl_{(тв)} + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow HCl\uparrow + NaHSO_4$$

$$2NaCl_{(тв)} + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$$

Аналогично получают и фтороводород из плавикового шпата. Метод лежит в основе его промышленного производства:

$$CaF_{2\,(тв)} + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 2HF\uparrow + CaSO_4$$

Бромоводород и иодоводород таким образом получить нельзя, так как они являются сильными восстановителями и окисляются концентрированной серной кислотой:

$$2KBr + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$8KI + 5H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow 4K_2SO_4 + 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Для получения HBr и HI используют нелетучие кислоты, не проявляющие окислительные свойства:

$$KBr_{(тв)} + H_3PO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} KH_2PO_4 + HBr\uparrow$$

3. Гидролиз галогенидов неметаллов. Большинство галогенидов неметаллов гидролизуются с выделением галогеноводорода. Например, HBr и HI получают гидролизом соответствующих галогенидов фосфора:

$$PI_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HI\uparrow$$

Гидролизом тетрахлорсилана можно получать хлороводород:

$$SiCl_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 4HCl\uparrow$$

4. Галогенирование углеводородов. Галогеноводороды образуются в качестве побочного продукта при хлорировании и бромировании углеводородов. С примерами реакций можно ознакомиться в соответствующих главах части III этой книги.

5. Концентрированный раствор бромоводородной кислоты можно получить окислением серы бромом в водном растворе, а иодоводородной — пропусканием сероводорода через водную суспензию йода:

$3Br_2 + S + 4H_2O \rightarrow 6HBr + H_2SO_4$

$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S\downarrow$

Химические свойства галогеноводородов

Водные растворы галогеноводородов — галогеноводородные кислоты, проявляющие все обычные свойства кислот. Проиллюстрируем эти свойства на примере находящей наиболее широкое применение соляной кислоты.

1. Соляная кислота — сильный электролит:

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

2. Реагирует с металлами, стоящими в ряду активности левее водорода:

$2HCl + Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$

3. Реагирует с основными и амфотерными оксидами:

$2HCl + CaO \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

$2HCl + ZnO \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$

4. Реагирует с основаниями и амфотерными гидроксидами:

$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$2HCl + Zn(OH)_2 \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$

5. Реагирует с солями:

$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$

Плавиковая кислота (HF) способна реагировать со стеклом, поэтому с ней работают в посуде из тефлона:

$SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$

Бромоводородная и иодоводородная кислоты на свету при участии растворенного кислорода способны окисляться до свободных галогенов:

$4HI + O_2 \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$

16.4. Кислородные соединения галогенов

В таблице 16.1 приведены формулы оксидов хлора и соответствующих им кислот.

Аналогичные кислоты (кроме аналогов хлористой) известны для брома и йода.

В ряду $HClO \rightarrow HClO_2 \rightarrow HClO_3 \rightarrow HClO_4$ увеличивается устойчивость и сила кислоты, но уменьшается окислительная активность в водных растворах.

Cl_2O — желто-бурый газ, взрывоопасное вещество; растворяясь в воде, он образует слабую HClO, существующую только в растворе.

Таблица 16.1

Оксиды хлора и соответствующие им кислоты

Степень окисления	**+1**	**+3**	**+4**	**+5**	**+7**
Оксид	Cl_2O	неустойч.	ClO_2	—	Cl_2O_7
Кислота (соль)	$HClO$, хлорноватистая (гипохлорит)	$HClO_2$, хлористая (хлорит)	—	$HClO_3$, хлорноватая (хлорат)	$HClO_4$, хлорная (перхлорат)

$HClO_2$ — существует только в растворе, кислота средней силы.

ClO_2 — взрывчатый желтый газ, также взрывоопасен. Это единственный из оксидов галогенов, производящийся в промышленных масштабах.

$HClO_3$ — существует только в растворе, сильная кислота.

Cl_2O_7 — бесцветная маслянистая жидкость, взрывается при ударе.

$HClO_4$ — существует в свободном виде, жидкость, сильная кислота.

Хлорноватистая кислота, гипохлориты

Для получения $HClO$ используют реакции:

$$CaCO_{3\,(\text{суспенз.})} + 2Cl_2 + H_2O \rightarrow CaCl_2 + CO_2\uparrow + 2HClO$$

$$NaClO + CO_2 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + HClO$$

Гипохлориты разлагаются с выделением атомарного кислорода, который является очень сильным окислителем. На этом основан процесс отбеливания и стерилизации:

$$NaClO \rightarrow NaCl + O$$

Хлорноватистая кислота и ее соли проявляют окислительные свойства:

$$HClO + H_2O_2 \rightarrow HCl + H_2O + O_2\uparrow$$

$$Ca(ClO)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O$$

Хлорноватая кислота, хлораты

$HClO_3$ получают из солей:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$$

При нагревании раствор $HClO$ претерпевает глубокое диспропорционирование, при этом образуется более устойчивая хлорноватая кислота:

$$3HClO \xrightarrow{t^\circ} 2HCl + HClO_3$$

Раствор 40%-й $HClO_3$ — сильный окислитель, обугливает вату, бумагу.

Хлораты ядовиты, в расплавах являются сильными окислителями:

$$5KClO_3 + 6P \xrightarrow{t^\circ} 5KCl + 3P_2O_5$$

$$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2,\,t^\circ} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$$4KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} KCl + 3KClO_4 \text{ (при 400 °C, без катализатора)}$$

Хлорная кислота, перхлораты

$HClO_4$ в свободном состоянии взрывоопасна, но устойчива в растворах. Является одной из самых сильных неорганических кислот, окислительные свойства в растворах не проявляет (не окисляет HI и H_2S). При действии P_2O_5 из нее можно получить соответствующий оксид:

$$2HClO_4 + P_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} Cl_2O_7 + 2HPO_3$$

Перхлораты при нагревании разлагаются с образованием разных продуктов (в зависимости от природы металла) — хлорида металла и кислорода или же оксида металла, O_2 и Cl_2; возможно также одновременное протекание этих двух процессов.

Кислородные соединения брома и йода

Кислородные соединения брома менее устойчивы по сравнению с кислородными соединениями хлора. Бромат натрия образуется при взаимодействии брома со щелочью уже при комнатной температуре и используется как окислитель в аналитической химии:

$$3Br_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$$

$$2NaBrO_3 + 3As_2O_3 + 9H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 2NaBr$$

Бром трудно окислить до состояния +7. Впервые пербромат был получен по реакции со фтором:

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH \rightarrow NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$$

Кислородные соединения йода более устойчивы. В щелочном растворе йод диспропорционирует подобно брому:

$$3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

При пропускании хлора в водную суспензию йода образуется иодноватая кислота:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

Из раствора она выделяется в виде кристаллического вещества, который при обезвоживании дает оксид I_2O_5, устойчивый при обычных условиях. Это вещество применяется при анализе воздуха на наличие CO:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2$$

Известна и иодная кислота, которая образуется при действии хлорной кислоты на йод:

$$2HClO_4 + I_2 \rightarrow 2HIO_4 + Cl_2$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций и укажите в них окислитель и восстановитель.
   1) $KClO_3 + H_2C_2O_4 + \ldots \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + ClO_2 + H_2O$
   2) $KOH + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} KCl + \ldots + \ldots$
   3) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + \ldots + \ldots + \ldots$

4) $Cr(OH)_3 + Cl_2 + KOH \to K_2CrO_4 + \ldots + \ldots$
5) $KClO + NH_3 \to \ldots + KCl + H_2O$

2. Напишите уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения (реакции не должны повторяться):

1) $HCl \xrightarrow{KMnO_4} Cl_2 \xrightarrow{KOH,\ t^\circ} X_1 \xrightarrow{HCl} X_2 \xrightarrow{KOH\,(хол.)} X_3 \xrightarrow{HI}$
2) $AlCl_3 \xrightarrow{MnO_2,\ H_2SO_4,\ t^\circ} Cl_2 \xrightarrow{KOH,\ t^\circ} X_1 \xrightarrow{t^\circ} KClO_4 \xrightarrow{P} X_2 \xrightarrow{KOH\,(изб.)} X_3$
3) $CuCl_2 \to Cl_2 \to Ba(ClO_3)_2 \to Cl_2 \to KClO \to HClO$
4) $Cl_2 \to PCl_3 \to PCl_5 \to HCl \to Cl_2 \to KClO_3 \to KCl \to Cl_2 \to NaCl \to$ $\to HCl \to CuCl_2 \to CaCl_2 \to Cl_2 \to Ca(OCl)_2 \to Cl_2$
5) $HCl \to Cl_2 \to KClO \to Cl_2 \to KClO_3 \to KClO_4 \to Cl_2 \to NaCl \to AgCl$

3. Приведите уравнения реакций оксида железа(II), оксида железа(III) и железной окалины с растворами иодоводородной, соляной и азотной кислот. Окислительно-восстановительные реакции уравняйте методом электронного баланса.
4. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:

а) бромат калия, нитрат кальция, сероводород, карбонат аммония, сульфат меди(II);
б) бромид калия, дигидрофосфат натрия, нитрат серебра, серная кислота, оксид фосфора(V);
в) азотистая кислота, сульфид натрия, хлор, гидросульфат натрия, хлорид алюминия;
г) оксид азота(II), гипохлорит калия, гидроксид калия, хлорид цинка, нитрат калия;

Допустимо использование водных растворов веществ. Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.
5. Из предложенных в задании 4 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению газа. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
6. Смесь $KMnO_4$ и Na_2CO_3 растворили в избытке соляной кислоты. После завершения всех реакций масса раствора не изменилась. Определите соотношение количеств веществ и их массовые доли в исходной смеси солей.
Ответ. 3,18 : 1; 82,59%, 17,41%.
7. К избытку раствора соляной кислоты добавили смесь хлората калия и силиката натрия. После завершения всех реакций массы конечного и исходного растворов оказались равными. Определите соотношение количеств веществ и их массовые доли в исходной смеси солей.
Ответ. 1 : 2,06; 32,77%, 67,23%.
8. В каждом из двух растворов, первый из которых содержал HCl и KCl, а второй — NaCl и NaOH, суммарная массовая доля катионов была равна суммарной массовой доле анионов. Определите реакцию среды после сливания обоих растворов в одну емкость, если количества солей в них были одинаковы.
Ответ. Щелочная среда.

9. При взаимодействии диоксида марганца с избытком иодоводородной кислоты образовалось твердое простое вещество. Его привели в контакт с порошком алюминия. Продукт реакции обработали раствором карбоната натрия. К выпавшему осадку добавили раствор гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
10. К оксиду свинца(IV) при нагревании добавили концентрированную соляную кислоту. Выделившийся газ пропустили через нагретый раствор едкого калия. Раствор охладили, соль кислородсодержащей кислоты отфильтровали и высушили. При нагревании полученной соли с соляной кислотой выделяется ядовитый газ, а при нагревании ее в присутствии диоксида марганца — газ, входящий в состав атмосферы. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. Газообразный продукт взаимодействия сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой ввели в реакцию с раствором перманганата калия. Выделившийся газ пропустили через раствор сульфида натрия. Выпавший осадок желтого цвета растворяется в концентрированном растворе гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Небольшие кусочки калия осторожно смешали с бромом при комнатной температуре. Произошел взрыв, на месте которого остались бесцветные кристаллы, которые обработали подкисленным серной кислотой раствором перманганата калия. Простое вещество, образовавшееся в результате реакции, осторожно нагрели с бромидом фосфора(III). Полученные желто-оранжевые кристаллы обработали водяным паром. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. Железо в количестве 0,2 моль растворили в избытке соляной кислоты. В полученном растворе суммарная масса анионов оказалась в 1,87 раза больше суммарной массы катионов. Определите количество хлороводорода в исходном растворе.
    Ответ. 1,56 моль.
14. Хлор полностью прореагировал с 228,58 мл 5%-го раствора NaOH ($\rho = 1,05$ г/мл) при нагревании. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
    Ответ. $\omega(NaCl) = 5,83\%$, $\omega(NaClO_3) = 2,12\%$.
15. Хлор, полученный действием избытка концентрированной соляной кислоты на оксид марганца(IV) массой 4,35 г, пропустили через 165 г 10%-го раствора бромида натрия. Полученный раствор выпарили, а твердое вещество прокалили. Определите массу твердого остатка и его состав (в массовых долях).
    Ответ. $\omega(NaCl) = 48,6\%$, $\omega(NaBr) = 51,4\%$.
16. Определите объем хлора (н. у.), образующийся при нагревании реакционной смеси, состоящей из 200 мл 35%-й соляной кислоты ($\rho = 1,17$ г/мл) и 26,1 г оксида марганца(IV). Какая масса гидроксида натрия в холодном растворе прореагирует с этим количеством хлора?
    Ответ. 6,72 л; 24 г.
17. При обработке гидрида кальция избытком раствора соляной кислоты массой 150 г с массовой долей HCl 17%, выделилось 11,2 л (н. у.) водорода. Рассчитайте массовую долю хлороводорода в полученном растворе.
    Ответ. 4,58%.

18. Хлороводород, полученный при действии избытка серной кислоты на навеску хлорида натрия массой 11,7 г, пропустили через 100 г 14%-го раствора гидроксида калия. Полученный раствор выпарили. Определите массу твердого остатка и его состав (в массовых долях).
Ответ. $\omega(KCl) = 84{,}2\%$, $\omega(KOH) = 15{,}8\%$.
19. Определите массу алюминия, которая может прореагировать с веществом, оставшимся в растворе после электролиза 284 мл раствора хлорида натрия с массовой долей 4% и плотностью 1,03 г/мл.
Ответ. 5,4 г.
20. Для реакции с равными по массе образцами смеси алюминия, железа и меди потребовалось 109 мл 10%-го водного раствора гидроксида натрия с плотностью 1,1 г/мл, 14 л (н. у.) хлора и 351 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 10% и плотностью 1,04 г/мл. Определите состав исходной смеси металлов в массовых долях.
Ответ. 46,82%, 16,18%, 37%.
21. Смесь водорода с хлором объемом 3,36 л (н. у.) и относительной плотностью по водороду 21,7 пропустили через 200 г раствора, содержащего 24,24 г смеси бромида и иодида калия. Хлор и соли прореагировали полностью. Определите массовую долю иодида калия в исходном растворе, а также состав исходной газовой смеси в процентах по объему.
Ответ. 4,98%; 40%, 60%.
22. В трех сосудах находятся растворы нитрата серебра, бертолетовой соли и дихромата калия. При действии избытка одного и того же реактива на содержимое трех сосудов в первом из них выпадает 57,4 г белого осадка, а во втором и третьем образуется по 13,44 л хлора (н. у.). Напишите формулу использованного реактива и определите исходные количества солей в сосудах.
Ответ. HCl; 0,4 моль, 0,2 моль, 0,2 моль.
23. Известно, что соль A окрашивает пламя в желтый цвет, а при смешении с раствором нитрата серебра выпадает белый творожистый осадок. При нагревании некоторого количества соли A с концентрированной серной кислотой выделился газ, который растворили в воде. Получившаяся при этом кислота взаимодействует с 26,1 г оксида элемента(IV), содержащего 63,21% (по массе) элемента, при этом образуется газ X, способный обесцветить влажную бумагу, окрашенную фиолетовыми чернилами. Назовите вещества A и X. Определите количество израсходованной соли A и объем выделившегося газа X (н. у.).
Ответ. A — NaCl, X — Cl_2; $n(NaCl) = 1{,}2$ моль; $V(Cl_2) = 6{,}72$ л.
24. В результате термического разложения 19,86 г кристаллогидрата неизвестной соли, состоящей из трех элементов, выделилась вода, образовалось 5,824 л (н. у.) газовой смеси с плотностью по воздуху 1,31 и осталось 3,5 г смеси хлорида и оксида металла(II), в которой массовая доля металла как элемента составляет 41,14%. Определите формулу исходного кристаллогидрата, если известно, что массовая доля кислорода в нем составляет 0,6767.
Ответ. $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Глава 17

ЭЛЕМЕНТЫ VIA ПОДГРУППЫ

17.1. Общая характеристика

Главная подгруппа VI группы содержит шесть элементов: кислород (O), серу (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po) и ливерморий (Lv). Общее название этих элементов — халькогены, т. е. «рождающие медные руды», так как все они, кроме кислорода, встречаются в природе в виде соединений меди. Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2np^4.

Атом кислорода отличается от других халькогенов отсутствием *d*-подуровня. Характерная для всех элементов степень окисления — -2; сера, селен и теллур могут проявлять степени окисления $+4$ и $+6$, реже -1, $+1$ и $+2$. Устойчивость соединений Э(VI) понижается от серы к полонию, для которого наиболее характерны степени окисления $+2$ и $+4$. В молекулах, присутствующих в живых организмах, кислород, сера и селен имеют степени окисления -2, иногда -1. Для кислорода энергетически более выгодно образование двойной связи, для серы и ее аналогов устойчивыми являются одинарные связи.

С увеличением порядкового номера понижается окислительная активность элементов и увеличивается восстановительная активность отрицательных ионов. Относительная электроотрицательность по Полингу равна 3,44, 2,58, 2,55, 2,10, 2,00 для кислорода, серы, селена, теллура и полония соответственно (см. табл. 2.3, с. 27).

Элементы данной подгруппы обладают способностью соединяться в кольца и цепи (катенация). Наиболее это характерно для серы, селена и теллура, для которых известны цепи, содержащие десятки и сотни тысяч атомов. Для кислорода также известны относительно нестойкие соединения со связями O–O (пероксиды, озониды).

Кислород — самый распространенный элемент земной коры, встречающийся в свободном виде и входящий в состав огромного числа веществ. Остальные халькогены уступают ему по распространенности. Сера встречается как в самородном состоянии, так и в виде сульфидов или сульфатов, селен и теллур — только в связанном состоянии.

17.2. Кислород

В своих соединениях кислород, как правило, двухвалентен, но возможно расширение его валентных возможностей с участием одной из двух неподеленных пар электронов. В большинстве соединений атом кислорода проявляет степень окисления -2 (исключение составляют OF_2, O_2F_2 и пероксиды, например, H_2O_2). В свободном состоянии кислород существует в двух аллотропных модификациях: кислород и озон. Известна также крайне неустойчивая форма O_4.

Обычный кислород, или дикислород (O_2), — газ без цвета, запаха и вкуса, тяжелее воздуха. Растворимость кислорода в воде составляет около 10 мг/л.

Молекула кислорода в устойчивом (триплетном) состоянии содержит два неспаренных электрона, т. е. является бирадикалом. Триплетный кислород парамагнитен. В результате поглощения кванта энергии триплетный кислород может переходить в синглетный кислород, не содержащий неспаренных электронов и поэтому диамагнитный (см. с. 22). Синглетный кислород малоустойчив и химически более активен. Он также может образовываться в результате некоторых химических реакций, например:

$H_2O_2 + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + 2H_2O + O_2$ (синглетный)

Превращение синглетного кислорода в триплетный сопровождается красным свечением.

Получение кислорода

1. Практически весь свободный кислород Земли возник и сохраняется в результате процесса фотосинтеза:

$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2\uparrow$

2. В промышленности кислород получают путем сжижения воздуха и дальнейшего разделения компонентов смеси, основанного на разности их температур кипения:

$t_{кип}(O_2) = -183\,^\circ C,\ t_{кип}(N_2) = -196\,^\circ C.$

3. Лабораторные способы получения кислорода:

$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$

$2KClO_3 \xrightarrow{MnO_2,\,t^\circ} 2KCl + 3O_2\uparrow$

$2HgO \xrightarrow{t^\circ} 2Hg + O_2\uparrow$

Химические свойства кислорода

Кислород по электроотрицательности уступает только фтору, поэтому является типичным окислителем.

1. Окисляет неметаллы, однако с галогенами непосредственно не реагирует:

$2H_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2O$

$S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2$

2. Взаимодействует с металлами:

$2Ca + O_2 \rightarrow 2CaO$

$3Fe_{(раскал.)} + 2O_2 \rightarrow Fe_3O_4$ (железная окалина)

3. Окисляет сложные вещества неорганической и органической природы:

$4NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2N_2 + 6H_2O$

$2H_2S + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2SO_2 + 2H_2O$

$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 + 2H_2O$

Озон

Озон, O_3, — аллотропная модификация кислорода, газ с характерным запахом. В высоких концентрациях весьма токсичен. Озон в малых концентрациях содержится в стратосфере Земли. Наличие озонового слоя играет огромную роль для всего живого на Земле.

Получают озон пропусканием электрических разрядов через кислород:

$$3O_2 \xrightarrow{\text{электрический разряд или } 2500\,^\circ\text{C}} 2O_3$$

Озон является очень сильным окислителем:

$2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2\downarrow + 2KOH + O_2\uparrow$ (качественная реакция на O_3)

$2FeSO_4 + O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + O_2\uparrow$

$O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + 2O_2\uparrow$

$O_3 + 2Ag \rightarrow Ag_2O + O_2\uparrow$

$2O_3 + PbS \rightarrow PbSO_4 + O_2\uparrow$

$O_3 + 2NO_2 \rightarrow N_2O_5 + O_2$

Озон — неустойчивое соединение и постепенно превращается в обычный кислород. При непрерывном облучении устанавливается стационарное состояние, когда в единицу времени равное количество озона образуется и распадается.

Пероксиды, надпероксиды, озониды

Со щелочными и щелочноземельными металлами, кроме лития, кислород образует пероксиды (K_2O_2, анион O_2^{2-}), надпероксиды (KO_2, анион O_2^-) и озониды (KO_3, анион O_3^-). Получение пероксида водорода описано в гл. 15. Красного цвета озониды можно получить, пропуская озон над твердой щелочью:

$$6KOH_{(тв)} + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + 2KOH \cdot H_2O + O_2\uparrow$$

Все перечисленные соединения легко разлагаются водой:

$2KO_2 + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$

$4KO_3 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 5O_2\uparrow$

$Na_2O_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NaHO_2$

Иногда в литературе можно встретить уравнение реакции с образованием пероксида водорода:

$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2O_2$

17.3. Сера

Сера — твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически не растворяется, но хорошо растворяется в сероуглероде (CS_2), бензоле и некоторых других растворителях. Наиболее известны три аллотропные модификации серы: две из них — кристаллической структуры (ромбическая и моноклинная сера имеют одинаковый состав молекул S_8, но различные формы кристаллов), а третья (пластическая сера) — неустойчивое, аморфное вещество. Ромбическая и моноклин-

ная сера являются примером проявления ***полиморфизма*** — когда молекулы одного состава имеют разное кристаллическое строение.

Получение серы

В промышленности серу добывают из природных месторождений элементарной серы, а также получают окислением H_2S при недостатке O_2:

$$2H_2S + O_{2\,(\text{нед.})} \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

Химические свойства серы

Сера соединяется практически со всеми металлами и неметаллами.

1. Взаимодействие с неметаллами:

$2S + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} S_2Cl_2$ (образуются также SCl_2 и SCl_4)

$C + 2S \xrightarrow{t^\circ} CS_2$

$H_2 + S \xrightarrow{t^\circ} H_2S$

$2P + 3S \xrightarrow{t^\circ} P_2S_3$

$S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2$

2. Взаимодействие расплавленной серы с металлами:

$Ca + S \xrightarrow{t^\circ} CaS$

$Fe + S \xrightarrow{t^\circ} FeS$

Взаимодействие с ртутью протекает при комнатной температуре:

$Hg + S \rightarrow HgS$

3. Атомы серы из простого вещества способны присоединяться к сере сложного вещества, образуя полисульфидные цепочки:

$Na_2S + (n-1)S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_n$, где $n = 1 \div 8$

При взаимодействии полисульфидов с растворами кислот сера выделяется в свободном состоянии:

$Na_2S_2 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + S\downarrow + H_2S\uparrow$

4. В реакциях с сильными окислителями сера проявляет восстановительные свойства:

$S + 2HNO_{3\,(\text{конц.})} \rightarrow H_2SO_4 + 2NO\uparrow$

$3S + 2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3SO_2\uparrow$

$S + 2H_2SO_{4\,(\text{конц.})} \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

5. В растворах щелочей сера диспропорционирует:

$3S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$

17.3.1. Соединения серы(IV)

Сероводород

H_2S — ядовитый бесцветный газ с запахом тухлых яиц, хорошо растворяется в воде. Для серы свойственно также образование полисульфанов H_2S_n. Соединения с числом атомов серы $n = 2 \div 8$

выделены в индивидуальном состоянии, более высокие гомологи существуют в виде смесей. Полисульфаны неустойчивы и легко диспропорционируют на сероводород и свободную серу.

Получение сероводорода

В промышленности сероводород образуется при взаимодействии серы с водородом и часто является нежелательным продуктом ряда химических производств:

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

В лаборатории сероводород получают в аппарате Киппа действием соляной кислоты на сульфиды металлов:

$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S\uparrow + FeCl_2$$

Химические свойства сероводорода

1. Раствор сероводорода в воде — слабая двухосновная кислота; ее средние соли называются сульфидами:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

2. С избытком кислорода сероводород образует взрывчатую смесь:

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2O + 2SO_2\uparrow$$

При недостатке O_2 наблюдается образование серы:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

3. Сероводород реагирует со щелочами с образованием кислых или средних солей:

$$H_2S + 2KOH \rightarrow K_2S + 2H_2O$$
$$H_2S + KOH \rightarrow KHS + H_2O$$

4. Способность сероводорода осаждать сульфиды из растворов солей используется в аналитической химии как качественная реакция на катионы:

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4$$

Большинство сульфидов нерастворимы в воде и имеют характерный цвет осадка: CuS — коричневый, ZnS — белый, PbS — черный, HgS — красный.

5. Растворимые сульфиды в водных растворах легко подвергаются гидролизу по аниону с образованием щелочной среды:

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$$

6. Сероводород и все сульфиды являются сильными восстановителями, в растворах окисляются до серы или сульфат-аниона:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5S\downarrow + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$H_2S + I_2 \rightarrow S\downarrow + 2HI$$
$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow 8HCl + H_2SO_4$$
$$Na_2S + 8HNO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$$

7. Реакция сероводорода с диоксидом серы имеет практическое применение для регенерации серы из отходящих газов металлургического производства:

$SO_{2\,(г)} + 2H_2S_{(г)} \rightarrow 3S_{(тв)} + 2H_2O_{(г)}$

Диоксид серы, или сернистый газ

SO_2 — бесцветный токсичный газ с резким удушливым запахом, хорошо растворим в воде. Молекула SO_2 имеет угловую форму, и кратность связи в ней равна двум. Угловое строение и локализация электронной пары на атоме серы объясняют полярность молекулы и ее высокую реакционную способность.

Получение диоксида серы

1. В промышленности SO_2 получают сжиганием самородной серы:

$S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2\uparrow$,

а также обжигом руд, содержащих серу:

$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$

$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$

2. Возможные лабораторные способы получения:

$Cu + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$2NaHSO_3 + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow 2SO_2\uparrow + Na_2SO_4 + 2H_2O$

Химические свойства диоксида серы

1. Сернистый газ — кислотный оксид, обладающий соответствующими свойствами:

$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3$

$SO_2 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_3$

$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$

$SO_{2\,(изб.)} + NaOH \rightarrow NaHSO_3$

2. Реагирует с активными галогенами:

$SO_2 + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2Cl_2$

3. Проявляет как восстановительные, так и окислительные свойства:

$5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$

$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$

Сернистая кислота

H_2SO_3 — неустойчивое соединение, двухосновная кислота средней силы (по первой ступени диссоциации):

$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^-$

$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$

В водном растворе сернистая кислота находится в равновесии с оксидом серы(IV).

Как двухосновная кислота H_2SO_3 образует два ряда солей — сульфиты и гидросульфиты (Na_2SO_3, $NaHSO_3$), которые являются хорошими восстановителями:

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

При нагревании сульфиты металлов разлагаются. Сульфиты щелочных металлов при этом подвергаются диспропорционированию, для остальных возможно разложение на оксид металла и оксид серы(IV):

$$4Na_2SO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2S + 3Na_2SO_4$$

$$ZnSO_3 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + SO_2\uparrow$$

При восстановлении сульфитов получают соли дитионистой кислоты $H_2S_2O_4$ — дитиониты:

$$2NaHSO_3 + Zn + H_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2H_2O$$

В водном растворе сульфиты подвергаются сильному гидролизу с образованием щелочной среды, что объясняет выпадение основных солей при осаждении раствором Na_2SO_3 сульфитов многовалентных металлов, например $NaMg_2(OH)(SO_3)_2$:

$$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$$

Гидросульфиты существуют только в водных растворах.

17.3.2. Соединения серы(VI)

Триоксид серы, или серный ангидрид

Шестивалентное состояние атома серы возможно только в соединениях с кислородом и фтором.

SO_3 — при обычных условиях бесцветная жидкость ($t_{кип} = 45\,^\circ C$), которая производится в гигантских масштабах в процессе производства серной кислоты:

$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2SO_3$$

Молекулы SO_3 имеют форму правильного треугольника с нулевым дипольным моментом.

Химические свойства серного ангидрида

Серный ангидрид химически очень активен. Он растворяется в воде с выделением большого количества теплоты и образованием сильной серной кислоты, проявляет все свойства кислотных оксидов:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

$$SO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2SO_4$$

$$SO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

SO_3 является сильным окислителем:

$$2HBr + SO_3 \rightarrow SO_2\uparrow + Br_2 + H_2O$$

$$2SO_3 + C \rightarrow 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow$$

Серная кислота

SO_3 смешивается с водой в любых соотношениях. При молярном соотношении 1 : 1 получается серная кислота (100%), при увеличении доли воды — растворы серной кислоты различной концентрации. Если же увеличивать долю SO_3, то получается раствор SO_3 в H_2SO_4 — *олеум*. При низкой концентрации SO_3 олеум является жидкостью, при повышенной концентрации SO_3 он затвердевает.

H_2SO_4 — тяжелая маслянистая жидкость без цвета и запаха, гигроскопична (образует гидраты состава $H_2SO_4 \cdot H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$), хорошо растворяется в воде с выделением большого количества тепла.

Получение серной кислоты

Сырьем для получения серной кислоты является пирит или сера. Процесс состоит из трех стадий:

1) получение SO_2:

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 8SO_2\uparrow + 2Fe_2O_3$$

$$S + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SO_2$$

2) окисление SO_2:

а) контактный способ: $2SO_2 + O_2 \overset{V_2O_5}{\rightleftharpoons} 2SO_3$

б) нитрозный способ: $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

3) поглощение SO_3 концентрированным раствором серной кислоты. При этом вода реагирует с SO_3 и концентрация кислоты увеличивается:

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$

Химические свойства серной кислоты. Соли серной кислоты

1. H_2SO_4 — сильная двухосновная кислота. По структурным особенностям и аномалиям серная кислота схожа с водой: образует прочные водородные связи, имеет аномально высокие вязкость, температуру кипения, поверхностное натяжение. H_2SO_4 смешивается с водой в любых соотношениях и полностью диссоциирует в разбавленных растворах:

$$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

2. Разбавленная серная кислота реагирует только с металлами, стоящими в ряду активности левее водорода, окислителем в этом случае является катион водорода:

$$H_2SO_{4\,(разб.)} + Zn \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

3. Концентрированная серная кислота является сильным окислителем (окислитель — сульфат-анион), восстанавливается при этом до SO_2, S или H_2S по мере разбавления кислоты и увеличения активности восстановителя. Металлы, стоящие в ряду активности правее водорода, восстанавливают серу только до SO_2, для

более активных металлов возможны различные продукты восстановления:

$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$3Zn + 4H_2SO_4 \rightarrow 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$

$4Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$

Холодная концентрированная H_2SO_4 инертна по отношению к некоторым металлам: железу, алюминию, хрому и даже барию.

4. Концентрированная серная кислота способна окислять некоторые неметаллы (C, S, P) и сероводород:

$2H_2SO_4 + C \rightarrow CO_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$2H_2SO_4 + 3S \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O$

$H_2SO_4 + H_2S \rightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$

5. H_2SO_4 проявляет все свойства кислот: взаимодействует с осно́вными и амфотерными оксидами, с основаниями, вытесняет более слабые кислоты из их солей:

$H_2SO_4 + MgO \rightarrow MgSO_4 + H_2O$

$H_2SO_4 + ZnO \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$

Образование белого осадка $BaSO_4$ — качественная реакция на ионы Ba^{2+} и SO_4^{2-}.

6. Концентрированная серная кислота вытесняет летучие кислоты (HNO_3 и HCl) из соответствующих сухих солей:

$NaNO_3 + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} HNO_3\uparrow + NaHSO_4$

$2NaCl + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$

7. Серная кислота в зависимости от природы металла может образовывать три вида солей: средние, кислые и осно́вные.

Кислые сульфаты щелочных металлов необратимо диссоциируют в водных растворах

$NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + H^+ + SO_4^{2-}$

Их растворы имеют сильнокислую среду. При нагревании гидросульфаты щелочных металлов разлагаются с отщеплением воды, превращаясь в дисульфаты:

$2NaHSO_4 \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_2O_7 + H_2O$

Разложение сульфатов возможно при достаточно высоких температурах (700–800 °C). При этом образуется оксид металла и SO_3 или $SO_2 + O_2$, так как при очень высокой температуре SO_3 также разлагается:

$2FeSO_4 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$

$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3SO_3$

$2CuSO_4 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + 2SO_2 + O_2$

Средние сульфаты щелочных металлов термически устойчивы.

К кристаллогидратам сульфатов применяют обычно название «купоросы»: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос. Кристаллогидраты двойных сульфатов одновалентного и трехвалентного металла ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) называют квасцами (безводные — жженными квасцами).

17.3.3. Соединения со связями между атомами серы

По способности образовывать цепочки или кольца из атомов серу можно сравнить с углеродом.

Формула наиболее устойчивой аллотропной модификации серы — S_8, молекула имеет циклическое строение. В молекулах полисульфидов, выделяемых в индивидуальном состоянии, также может содержаться до восьми атомов серы:

$$Na_2S + (n-1)S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_n, \text{ где } n = 1 \div 8$$

Атом серы может присоединяться и к четырехвалентной сере, при этом она переходит в шестивалентное состояние, образуется тиосульфат:

$$Na_2SO_3 + S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S_2O_3 \qquad (NaO-\overset{\overset{S}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-ONa)$$

Тиосерная кислота, соответствующая этой соли ($H_2S_2O_3$), неустойчива и при попытке получения разлагается:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O + 2NaCl$$

В молекуле тиосерной кислоты центральный атом серы шестивалентен со степенью окисления +4, а присоединенный — двухвалентен и имеет нулевую степень окисления.

Из производных тиосерной кислоты большое значение имеет лишь натриевая соль. Тиосульфат натрия используется как комплексообразователь и восстановитель. В реакции со слабым окислителем в нейтральной среде тиосульфат переходит в тетратионат натрия:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

С более сильными окислителями тиосульфат натрия окисляется до гидросульфата:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2NaHSO_4 + 8HCl$$

17.3.4. Галогениды и оксогалогениды серы

С увеличением размера атома галогена прочность химических связей S–Э снижается от фтора к йоду, поэтому сера не образует бинарных соединений с йодом.

Среди низших галогенидов серы наиболее известен монохлорид серы (S_2Cl_2), используемый в качестве вулканизатора резины. При его гидролизе образуется сероводород, HCl и сернистый газ:

$$S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2S\uparrow + 2HCl + SO_2\uparrow$$

Доказано существование хлорида серы, SCl_2. Это темно-красная жидкость с удушливым запахом, которую получают хлорированием монохлорида:

$$S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$$

Наиболее многочисленны тетрагалогениды серы. Тетрафторид SF_4 — бесцветный ядовитый газ, легко гидролизующийся до сернистой кислоты:

$$SF_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SO_3 + 4HF$$

Высший фторид серы, SF_6, отличается особой устойчивостью и инертностью. Это газ, не имеющий вкуса и запаха, не гидролизующийся водой. SF_6 не реагирует с большинством металлов и неметаллов даже при нагревании. Вступает в реакцию с кипящим натрием:

$$SF_6 + 8Na \rightarrow Na_2S + 6NaF$$

Из оксогалогенидов серы наиболее важными являются тионилхлорид и сульфурилхлорид.

Тионилхлорид, $SOCl_2$, — бесцветная легколетучая жидкость, по запаху похожая на SO_2. Ее можно получить по реакции

$$SO_3 + SCl_2 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$$

Тионилхлорид легко разлагается водой с образованием сернистой кислоты или ее ангидрида, поэтому его называют хлорангидридом данной кислоты:

$$SOCl_2 + H_2O \rightarrow SO_2 + 2HCl$$

$$SOCl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_3 + 2HCl$$

Сульфурилхлорид, SO_2Cl_2, — бесцветная жидкость с удушливым запахом, синтез которой проводят прямым хлорированием сернистого газа в присутствии катализатора:

$$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$$

SO_2Cl_2 можно рассматривать как хлорангидрид серной кислоты. Он легко гидролизуется водой, а при взаимодействии с аммиаком образует сульфамид:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HCl$$

$$SO_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow SO_2(NH_2)_2$$

17.4. Селен и теллур

По химическим свойствам селен и теллур похожи на серу, однако усиление металлических свойств элементов повышает их склонность к образованию более прочных ионных связей.

В водородных соединениях H_2Se и H_2Te наблюдается усиление кислотных свойств по сравнению с сероводородом. В воде растворимы селениды и теллуриды щелочных металлов, из которых при действии кислот выделяются ядовитые газообразные водородные соединения с неприятным запахом. Водородные соединения селена и теллура не находят применения в связи с их низкой устойчивостью.

Кислород окисляет селен и теллур до SeO_2 и TeO_2. Это твердые вещества, кислотные оксиды, проявляющие преимущественно окислительные свойства:

$SeO_2 + 2SO_2 \rightarrow 2SO_3 + Se\downarrow$

С увеличением размера атома в ряду $SeO_2 \rightarrow TeO_2 \rightarrow PoO_2$ ослабевают кислотные свойства оксидов и усиливаются основные.

Сила кислот уменьшается в ряду $H_2SO_3 \rightarrow H_2SeO_3 \rightarrow H_2TeO_3$. Восстановительные свойства селенистой и теллуристой кислот выражены слабее, чем у сернистой кислоты.

Сильные окислители окисляют селен и теллур до шестивалентного состояния, при этом образуется селеновая кислота и ортотеллуровая кислота. Селеновая кислота, H_2SeO_4, — сильный окислитель, реагирует с золотом, по силе кислотных свойств близка к серной, тогда как теллуровая, H_6TeO_6, — слабая кислота.

Селеновый ангидрид, SeO_3, получают дегидратацией селеновой кислоты. Это сильнейший окислитель, окисляющий хлороводород до хлора:

$SeO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow$

Теллуровый ангидрид, TeO_3, также получают обезвоживанием теллуровой кислоты, но его окислительные свойства выражены слабее.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $SO_2 + KMnO_4 + \ldots \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + H_2SO_4$
   2) $SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \ldots + \ldots$
   3) $S + KOH \rightarrow K_2SO_3 + \ldots + \ldots$
   4) $S + H_2SO_4 \rightarrow \ldots + \ldots$
   5) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \ldots + \ldots + \ldots$
   6) $C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots + \ldots$
   7) $Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + \ldots + \ldots$
2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $ZnS \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow Na_2SO_3 \rightarrow$ $\rightarrow NaHSO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow Al_2S_3 \rightarrow H_2S \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow H_2S$
   2) $Na_2S \rightarrow H_2S \rightarrow SO_2 \rightarrow BaSO_3 \rightarrow BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$
   3) $FeS \rightarrow SO_2 \rightarrow NaHSO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \rightarrow BaS$
3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) сульфит калия, хлорид бария, перманганат калия, соляная кислота, оксид бария;
   б) иодид натрия, гидрокарбонат натрия, нитрат серебра, серная кислота, оксид фосфора(V);
   в) серная кислота, сероводород, дихромат калия, карбонат калия, хлорид алюминия;
   г) перманганат калия, ацетат магния, сульфид калия, фосфат натрия, гидроксид алюминия;

д) бромат калия, нитрат кальция, сероводород, карбонат аммония, сульфид меди(II).

Допустимо использование водных растворов веществ.

Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.

4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению газа. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
5. В два раствора серной кислоты добавили одинаковые количества цинка. В первом растворе выделилась сера, во втором — сероводород. После завершения всех реакций массы растворов оказались равны. Проведите качественное сравнение масс и концентраций исходных растворов.

   Ответ. m(1-го р-ра) > m(2-го р-ра);
   $c(H_2SO_4,$ 1-й р-р) > $c(H_2SO_4,$ 2-й р-р).
6. К равным по объему и молярной концентрации растворам сероводородной и серной кислот добавили одинаковое количество раствора щелочи. В растворе, содержавшем сероводород, реакция среды оказалась нейтральной. Какова реакция среды во втором растворе? Поясните свой ответ.

   Ответ. Кислая среда.
7. В раствор гидроксида бария пропустили некоторое количество сернистого газа. Массы полученного и исходного растворов оказались равными. Определите соотношение количеств солей, находящихся в осадке и в растворе.

   Ответ. 1 : 1,2.
8. После прокаливания смеси цинка и сульфида цинка в избытке кислорода масса твердого остатка оказалась равной массе исходной смеси. Определите соотношение молярных концентраций солей в растворе, полученном при растворении всех продуктов сгорания в избытке водного раствора гидроксида натрия.

   Ответ. 1 : 2.
9. Смесь ртути и порошка железа обработали избытком концентрированной серной кислоты при нагревании. Определите соотношение молярных концентраций солей в полученном растворе, если после завершения всех химических реакций его масса оказалась равной массе исходного раствора кислоты.

   Ответ. 1 : 1,71.
10. Оксид серебра обработали пероксидом водорода, при этом выделился бесцветный газ, который пропустили через нагретую трубку, наполненную сульфидом цинка. Полученный в результате этой реакции остаток прореагировал с концентрированным раствором гидроксида натрия. Полученную соль прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. Карбонат бария прокалили при высокой температуре. Полученный порошок просушили в токе воздуха при температуре 450–500 °C. К образовавшемуся веществу добавили холодную разбавленную серную кислоту и отфильтровали выпавший осадок. При добавлении к оставшемуся фильтрату подкисленного раствора перманганата ка-

лия наблюдали выделение бесцветного газа. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

12. Сероводород пропустили через раствор нитрата меди. Выпавший осадок отфильтровали и подвергли обжигу на воздухе. Затем полученный твердый остаток нагрели и выдерживали в токе аммиака. Полученное твердое вещество растворили в растворе хлорида железа(III). Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. При сжигании на воздухе простого вещества желтого цвета образуется газ с резким запахом. Этот газ выделяется также при обжиге некоторого минерала, содержащего железо, на воздухе. При действии разбавленной серной кислоты на вещество, состоящее из тех же элементов, что и минерал, но в другом соотношении, выделяется газ с характерным запахом тухлых яиц. При взаимодействии выделившихся газов друг с другом образуется исходное простое вещество. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
14. Раствор, полученный при пропускании сернистого газа через бромную воду, нейтрализовали гидроксидом бария. Выпавший осадок отделили, смешали с коксом и прокалили. При обработке продукта прокаливания хлороводородной кислотой выделяется газ с запахом тухлых яиц. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Сернистый газ пропустили через раствор пероксида водорода. Раствор упарили и в оставшуюся жидкость добавили медную стружку. Выделившийся газ смешали с газом, который образуется при взаимодействии сульфида железа(II) с раствором бромоводородной кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
16. При термическом разложении 56,1 г смеси бертолетовой соли и перманганата калия образовалось 8,96 л (н. у.) кислорода. Определите состав смеси в массовых долях.
Ответ. 43,67%, 56,33%.
17. При нагревании бертолетовой соли часть ее разлагается с выделением кислорода, а часть — с образованием перхлората и хлорида калия. Определите состав остатка в массовых долях, если при нагревании 44,1 г бертолетовой соли выделилось 9,6 г кислорода.
Ответ. $\omega(KClO_4) = 48{,}2\%$, $\omega(KCl) = 51{,}8\%$.
18. Смесь озона с кислородом объемом 100 л с плотностью 1,857 г/л (н. у.) нагревали до полного разложения озона. Определите объем кислорода после полного разложения озона и приведения газа к н. у.
Ответ. 129,5 л.
19. Смесь озона с кислородом имеет относительную плотность по водороду, равную 18. После частичного разложения озона плотность газовой смеси уменьшилась на 9,1% (плотности исходной и конечной смеси измерены при одинаковых условиях). Определите массовую долю озона в конечной смеси газов.
Ответ. 6,67%.
20. Кислород пропустили через озонатор, при этом его плотность по водороду возросла на 3%. Определите содержание озона в озонированном кислороде (в % по объему). Сколько йода можно получить при пропускании 12 л такого озонированного воздуха через 700 мл

2,8%-го раствора иодида калия ($\rho = 1{,}04$ г/мл)? Плотность исходной и конечной смесей измерена при нормальных условиях.
Ответ. $\varphi(O_3) = 6\%$; $m(I_2) = 8{,}13$ г.

21. Определите массу оксида серы(VI), необходимую для растворения в 120 мл 4%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,025 г/мл с целью получения 10%-го раствора серной кислоты.
Ответ. 6,56 г.

22. Оксид серы(VI) массой 8 г растворили в 110 г 8%-й серной кислоты. Какая соль и в каком количестве образуется, если к полученному раствору добавить 10,6 г гидроксида калия?
Ответ. $KHSO_4$; 0,189 моль.

23. Смешали 200 г 20%-го раствора гидрокарбоната калия и 100 г 22,4%-го раствора гидроксида калия. В полученный раствор внесли 16 г оксида серы(VI). Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(KHCO_3) = 12{,}66\%$, $\omega(K_2SO_4) = 11{,}01\%$.

24. Определите массу 30%-го олеума, которую необходимо добавить к 500 г 20%-й серной кислоты для получения 98%-й серной кислоты.
Ответ. 4457,14 г.

25. Рассчитайте массу сульфида цинка, необходимую для получения такого количества оксида серы (VI), чтобы при растворении последнего в 20 мл 90%-й серной кислоты плотностью 1,8 г/мл получился 20%-й олеум. Выход реакции окисления SO_2 в SO_3 составляет 75%.
Ответ. 42,05 г.

26. В каком массовом соотношении следует смешать 10%-е растворы гидроксида натрия и серной кислоты для получения нейтрального раствора сульфата натрия? Определите массовую долю соли в таком растворе.
Ответ. 1 : 1,225; 7,98%.

27. Сколько по массе необходимо взять 10%-го раствора Na_2SO_4 для того, чтобы, растворив его в 200 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, получить раствор с массовой долей сульфата натрия 16%?
Ответ. 936,7 г.

28. В 10%-й раствор соли, полученный при растворении в воде 25 г медного купороса, внесли 19,5 г цинка. После завершения реакции к полученной смеси добавили 240 г 30%-го раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе.
Ответ. 9,69%.

29. Сероводород, выделившийся при взаимодействии избытка концентрированной серной кислоты с 1,44 г магния, пропустили через 160 г 1,5%-го раствора брома. Рассчитайте массу выпавшего при этом осадка и массовую долю кислоты в образовавшемся растворе.
Ответ. 0,48 г; 1,52%.

30. Сероводород объемом 4,48 л (н. у.) сожжен в избытке кислорода. Полученный газ без остатка прореагировал с 138 мл 8%-го раствора гидроксида натрия с плотностью 1,087 г/мл. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(Na_2SO_3) = 7{,}74\%$, $\omega(NaHSO_3) = 6{,}39\%$.

31. В сосуд объемом 25,2 л, заполненный кислородом при н. у., поместили 14,4 г серы и в присутствии катализатора V_2O_5 нагрели до определенной температуры, дожидаясь установления химического равновесия. Затем смесь быстро охладили и обработали избытком водного раствора гидроксида натрия. При этом образовалось 60,3 г продукта, представляющего собой смесь двух солей. Рассчитайте равновесные концентрации SO_2, SO_3 и O_2, считая, что при данной температуре все вещества находятся в газообразном состоянии.
Ответ. $c(SO_2) = c(SO_3) = 0{,}0089$ моль/л; $c(O_2) = 0{,}0223$ моль/л.

32. Насыщенный раствор сульфита натрия массой 125,2 г разделили на две части. К первой порции раствора добавили избыток раствора хлорида алюминия. Во вторую порцию внесли 100 г раствора соляной кислоты, взятой в избытке. При этом объем газа, выделившегося из второй порции, оказался равным объему газа, выделившегося из первой порции. Определите массовую долю соли в конечном растворе во второй порции, если растворимость безводного сульфита натрия составляет 25,2 г на 100 г воды.
Ответ. $\omega(NaCl) = 7{,}49\%$.

33. Смесь веществ, полученных после прокаливания смеси цинка и серы без доступа воздуха, растворили в избытке соляной кислоты. При этом осталось 24 г нерастворившегося вещества и выделился газ, при сжигании которого в избытке кислорода образуется новый газ, способный восстановить 104,8 г дихромата натрия, подкисленного серной кислотой. Определите количественный состав исходной смеси цинка и серы. Объемы газов измерены при н. у.
Ответ. $n(Zn) = 1{,}2$ моль, $n(S) = 1{,}95$ моль.

34. При обжиге на воздухе 29,1 г соли металла(II) получили смесь двух оксидов, один из которых газообразный. Такое же количество этого газообразного оксида выделяется при нагревании концентрированной серной кислоты с 19,2 г меди. Второй оксид, содержащий 80,25% (по массе) металла(II), растворили в соляной кислоте, после чего в смесь внесли гидроксид натрия. Образовавшийся раствор с осадком разлили в две пробирки. В одну из пробирок добавили соляную кислоту, а в другую — раствор гидроксида натрия. В обеих пробирках осадок растворился. Определите формулу исходной соли. Объясните все наблюдаемые явления и напишите соответствующие уравнения реакций.
Ответ. ZnS.

Глава 18

ЭЛЕМЕНТЫ VA ПОДГРУППЫ

18.1. Общая характеристика

Главная подгруппа V группы включает шесть элементов: азот (N), фосфор (P), мышьяк (As), сурьму (Sb), висмут (Bi) и московий (Mo). Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня в основном состоянии — ns^2np^3.

Сверху вниз по группе увеличиваются размеры атомов и уменьшаются энергии ионизации, что приводит к усилению металлических свойств: азот и фосфор — типичные неметаллы, висмут — типичный металл.

Из-за малого радиуса, высокой электроотрицательности и отсутствия *d*-орбиталей атом азота отличается от остальных элементов подгруппы (например, он не может образовывать более четырех ковалентных связей).

Элементы VA подгруппы проявляют различные степени окисления. Для атома азота характерен весь спектр степеней от -3 до $+5$, для фосфора отрицательная степень менее характерна, мышьяк и сурьма проявляют степени $+3$ и $+5$, а для висмута более устойчиво состояние $+3$.

С увеличением порядкового номера элемента свойства простых веществ, образованных элементами этой подгруппы, закономерно изменяются: увеличивается плотность, усиливается окраска, меняется агрегатное состояние.

В форме простого вещества в природе из элементов VA подгруппы существует только азот. Фосфор представлен в земной коре фосфатами; мышьяк, сурьма и висмут встречаются, как правило, в виде сульфидов.

18.2. Азот

Азот — единственный элемент в своей подгруппе, не имеющий аллотропных модификаций. Молекула простого вещества двухатомна, имеет прочную тройную связь между атомами, небольшой размер и неполярна. N_2 представляет собой газ без цвета, запаха и вкуса, очень плохо растворяется в воде.

Получение азота

1. Азот является основным компонентом воздуха (78% по объему и 75% по массе), поэтому в промышленности азот получают путем сжижения воздуха и дальнейшего разделения компонентов смеси, основанного на разности их температур кипения: $t_{кип}(O_2) = -183\,^\circ C$, $t_{кип}(N_2) = -196\,^\circ C$.

2. Лабораторные способы получения — термическое разложение солей:

$2LiN_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Li + 3N_2\uparrow$

$NaNO_2 + NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 2H_2O + NaCl$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 4H_2O + Cr_2O_3$

3. Азот образуется также в ходе окисления аммиака оксидом меди(II) при нагревании:

$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 3H_2O + 3Cu$

или при смешивании водного раствора аммиака с бромной водой:

$8NH_3 + 3Br_2 \rightarrow 6NH_4Br + N_2\uparrow$

Химические свойства азота

Причиной низкой реакционной способности азота является наличие в его молекуле тройной связи, на разрыв которой требуется много энергии ($E_{св}(N_2) = 946$ кДж/моль). Поэтому молекула азота очень устойчива.

Азот непосредственно не реагирует с хлором, бромом и йодом, не вступает во взаимодействие с водой, кислотами, щелочами и органическими соединениями.

1. При обычных условиях азот не реагирует с кислородом, реакция идет только при температурах выше 2000 °C или в электрическом разряде:

$N_2 + O_2 \xrightleftharpoons{t^\circ,\ \text{эл. разряд}} 2NO$

2. Взаимодействие с активными металлами при повышении температуры до 400–500 °C приводит к образованию нитридов. Реакция с литием идет при комнатной температуре, в остальных случаях требуется нагревание:

$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$

$3Ca + N_2 \xrightarrow{t^\circ} Ca_3N_2$

$3Mg + N_2 \xrightarrow{t^\circ} Mg_3N_2$

Нитриды металлов IA и IIA подгрупп представляют собой ионные соединения, подвергаются гидролизу и взаимодействуют с кислотами:

$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$

$Mg_3N_2 + 8HCl \rightarrow 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$

Нитрид алюминия имеет атомное строение и химически малоактивен.

3. При температуре вольтовой дуги азот реагирует с углеродом с образованием дициана:

$N_2 + 2C \xrightarrow{t^\circ} (CN)_2$

18.2.1. Аммиак

Аммиак, NH_3, — бесцветный газ с резким запахом, очень хорошо растворяется в воде. Водный раствор аммиака называют нашатырным спиртом.

Получение аммиака

1. Реакция азота с водородом с образованием аммиака имеет практическое значение. В промышленности ее осуществляют при высоких давлении (от 300 до 1000 атм) и температуре ($\sim$500 °C) в присутствии катализатора:

   $N_2 + 3H_2 \overset{Fe,\ t^\circ,\ p}{\rightleftharpoons} 2NH_3$

   За разработку данного метода синтеза Ф. Габеру в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия. Второй автор этого промышленного метода, К. Бош, в 1931 г. был удостоен Нобелевской премии за применение в химии методов высокого давления.
2. В лаборатории аммиак получают в более мягких условиях:

   $2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$

Химические свойства аммиака

Атом азота в молекуле аммиака имеет неподеленную пару электронов, за счет которой молекула аммиака может дополнительно присоединять протон (H^+) с образованием иона аммония (NH_4^+). Таким образом, аммиак проявляет свойства основания.

1. Взаимодействие с водой:
   $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
2. Взаимодействие с кислотами:
   $NH_3 + HCl \to NH_4Cl$
   $NH_3 + H_3PO_4 \to NH_4H_2PO_4$
   $2NH_3 + H_3PO_4 \to (NH_4)_2HPO_4$

   (Средний ортофосфат аммония — $(NH_4)_3PO_4$ — неустойчив.)
3. Щелочные и щелочноземельные металлы реагируют с аммиаком при нагревании, образуя амиды, а менее активные — нитриды:

   $2Na + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNH_2 + H_2\uparrow$

   $2Al + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ} 2AlN + 3H_2\uparrow$
4. Окисление аммиака:
   $4NH_3 + 3O_2 \to 2N_2\uparrow + 6H_2O$ (горение)
   $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt,\ t^\circ} 4NO\uparrow + 6H_2O$
   $2NH_3 + 3Br_2 \to N_2\uparrow + 6HBr$ (в избытке NH_3 образуется NH_4Br)
   $2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 3H_2O + 3Cu$

5. Производные аммиака также проявляют восстановительные свойства:

$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^\circ} N_2O\uparrow + 2H_2O$

$NH_4NO_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 2H_2O$

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} N_2\uparrow + 4H_2O + Cr_2O_3$

18.2.2. Гидразин и гидроксиламин

Азот, кроме аммиака, образует и другие соединения с водородом, например гидразин (степень окисления азота -2) и гидроксиламин (степень окисления азота -1).

Гидразин, N_2H_4, — бесцветная гигроскопичная жидкость с запахом, напоминающим запах аммиака. Подобно аммиаку, гидразин обладает осно́вными свойствами, однако из-за отталкивания неподеленных электронных пар соседних атомов азота его осно́вные свойства менее выражены. Как основание гидразин способен образовывать с сильными кислотами два ряда солей гидразония:

$NH_2{-}NH_2 + HCl \rightarrow [NH_2{-}NH_3]Cl$

$NH_2{-}NH_2 + 2HCl \rightarrow Cl[NH_3{-}NH_3]Cl$

Гидразин и его соли являются сильными восстановителями и обычно окисляются до молекулярного азота:

$NH_2{-}NH_2 + H_2O_2 \rightarrow N_2\uparrow + 2H_2O$

$[NH_2{-}NH_3]Cl + 4CuCl_2 + 9NaOH \rightarrow 2Cu_2O + 9NaCl + 7H_2O + N_2\uparrow$

Гидроксиламин, NH_2OH, — белое кристаллическое вещество, легко разлагающееся со взрывом при нагревании:

$3NH_2OH \xrightarrow{t^\circ} NH_3\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$

Гидроксиламин является слабым основанием и, как и гидразин, проявляет восстановительные свойства, окисляясь при этом до N_2O:

$NH_2OH + HCl \rightarrow NH_3OHCl$

$2NH_3OHCl + 2I_2 + 6KOH \rightarrow N_2O\uparrow + 4KI + 2KCl + 7H_2O$

18.2.3. Азотистоводородная кислота (азидоводород)

Азотистоводородная кислота, HN_3, является еще одним соединением азота с водородом. Это бесцветная, летучая, ядовитая жидкость с резким запахом, легко взрывающаяся при нагреве, ударе или трении. Однако водные растворы HN_3 не взрывоопасны. При хранении раствор азидоводородной кислоты медленно разлагается до азота и гидроксиламина:

$HN_3 + H_2O \rightarrow N_2\uparrow + NH_2OH$

Азидоводород получают действием фосфорной кислоты на азид натрия, который получают из амида натрия:

$2NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$

$3NaN_3 + H_3PO_4 \rightarrow 3HN_3 + Na_3PO_4$

В водном растворе азотистоводородная кислота диссоциирует и по силе близка к уксусной кислоте:

$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^-$

Кислота является окислителем, реагирует с металлами с образованием солей и выделением азота и аммиака:

$Pb + 3HN_3 \rightarrow Pb(N_3)_2 + N_2\uparrow + NH_3$

Ее хорошо растворимые соли также очень ядовиты. При ударе или нагревании соли легко разлагаются со взрывом:

$2NaN_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Na + 3N_2\uparrow$

Последняя реакция, в частности, используется как инициирующая в подушках безопасности автомобиля.

18.2.4. Оксиды азота

В таблице 18.1 приведены формулы кислородсодержащих соединений азота.

Таблица 18.1

Кислородсодержащие соединения азота

Степень окисления	+1	+2	+3	+4	+5
Оксид	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Кислота (соль)	—	—	HNO_2, азотистая (нитрит)	—	HNO_3, азотная (нитрат)

Оксид азота(I), N_2O, — бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом (в смеси с кислородом под названием «веселящий газ» применяется для ингаляционного наркоза при операциях), малорастворимый в воде, несолеобразующий оксид.

Его получают осторожным разложением нитрата аммония:

$NH_4NO_3 \xrightarrow{t^\circ} N_2O\uparrow + 2H_2O$

В обычных условиях N_2O химически инертен, при нагревании проявляет свойства окислителя:

$N_2O + H_2 \xrightarrow{t^\circ} N_2 + H_2O$

Поддерживает горение графита и магния:

$2N_2O + C \xrightarrow{t^\circ} 2N_2 + CO_2$

$N_2O + Mg \xrightarrow{t^\circ} N_2 + MgO$

При взаимодействии с сильными окислителями N_2O может проявлять свойства восстановителя:

$5N_2O + 8KMnO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow 5Mn(NO_3)_2 + 3MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$

При нагревании N_2O разлагается:

$2N_2O \xrightarrow{t^\circ} 2N_2 + O_2$

Оксид азота(II), NO, — бесцветный газ, плохо растворим в воде, несолеобразующий оксид. Молекула NO линейная, малополярная, представляет собой радикал, но в обычных условиях не склонна

к димеризации (•N=O). Оксид азота(II) обладает парамагнитными свойствами.

Для того чтобы определить, является ли молекула радикалом, достаточно посчитать число электронов в ней. При их нечетном числе молекула имеет неспаренный электрон. Например, в случае NO число электронов равно 15.

Твердый оксид азота(II) имеет голубой цвет, его молекулы образуют слабо связанные димеры N_2O_2. Как и все оксиды азота (кроме N_2O), NO ядовит, поражает дыхательные пути.

NO — единственный оксид азота, который может быть получен при непосредственном взаимодействии N_2 и O_2:

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{электрический разряд или } 2500\,^\circ\text{C}} 2NO$$

Промышленный способ получения NO основан на каталитическом окислении аммиака при высокой температуре:

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt,\ t^\circ} 4NO\uparrow + 6H_2O$$

В лаборатории NO обычно получают взаимодействием 30%-й HNO_3 с некоторыми металлами, например:

$$3Cu + 8HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

NO легко окисляется кислородом воздуха, образуя бурый газ:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Скорость данной реакции (в отличие от большинства других) уменьшается с повышением температуры, так как в действительности с кислородом реагирует не NO, а его димер N_2O_2, содержание которого в смеси при нагревании уменьшается.

По отношению к галогенам NO проявляет свойства восстановителя:

$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$

В присутствии более сильных восстановителей NO проявляет свойства окислителя:

$$2NO + SO_2 \rightarrow 2SO_3 + N_2$$

Оксид азота(III), N_2O_3, — неустойчивое соединение, существующее только при низких температурах в виде жидкости синего цвета. Выше 0 °C это соединение разлагается на оксид азота(II) и оксид азота(IV), из смеси которых при охлаждении его вновь можно получить:

$$NO + NO_2 \xrightarrow{\text{охлаждение}} N_2O_3$$

N_2O_3 — типичный кислотный оксид, реагирует с ледяной водой с образованием также неустойчивой азотистой кислоты:

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$$

При взаимодействии со щелочами N_2O_3 количественно образует нитриты:

$$N_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

Оксид азота(IV), NO_2, — бурый газ с резким запахом, растворим в воде, ядовит. Молекула NO_2 имеет угловую форму с кратностью связи N–O, равной 1,5. Подобно оксиду азота(II), молекула

NO_2 содержит неспаренный электрон и проявляет парамагнитные свойства.

Ниже 22 °C оксид азота(IV) — жидкость, при обычных же условиях представляет собой равновесную смесь газов, бурого NO_2 и бесцветного N_2O_4:

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

Оксид азота(IV) можно получить действием концентрированной азотной кислоты на малоактивные металлы или термическим разложением нитратов этих металлов:

$$Cu + 4HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Оксид азота(IV) — сильный окислитель, в атмосфере которого горят многие неметаллы (углерод, фосфор, сера). Оксид серы(IV) окисляется до оксида серы(VI):

$$2NO_2 + 2C \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2 + 2N_2$$

$$10NO_2 + 8P \xrightarrow{t^\circ} 4P_2O_5 + 5N_2$$

$$NO_2 + SO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

При взаимодействии с водой или растворами щелочей в различных условиях NO_2 склонен к диспропорционированию с образованием либо двух кислот, либо их солей:

$$2NO_2 + H_2O \xrightarrow{\text{охлаждение}} HNO_3 + HNO_2$$

$$2NO_2 + 2NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

При взаимодействии NO_2 с водой при комнатной или более высоких температурах образуется NO и азотная кислота. Она же получается при пропускании через воду оксида азота(IV) в смеси с воздухом:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO\uparrow$$

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$$

Ангидрид азотной кислоты, N_2O_5, — бесцветное кристаллическое вещество, образующееся при обезвоживании дымящей азотной кислоты оксидом фосфора(V):

$$2HNO_3 + P_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} N_2O_5 + 2HPO_3$$

N_2O_5 гигроскопичен, во влажном воздухе образует азотную кислоту. Медленно разлагается уже при комнатной температуре, взаимодействует со щелочами с образованием нитратов:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

$$N_2O_5 + 2NaOH \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O$$

Высший оксид азота — сильный окислитель:

$$N_2O_5 + I_2 \rightarrow I_2O_5 + N_2$$

18.2.5. Азотистая кислота, нитриты

Азотистая кислота, HNO_2, — слабая и неустойчивая, существует только в разбавленных водных растворах при низких температурах, при нагревании разлагается:

$$NaNO_2 + HCl \xrightarrow{\text{охлаждение}} NaCl + HNO_2$$

$$2HNO_2 \xrightarrow{t^\circ} NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$$

И азотистая кислота, и ее соли — нитриты — могут быть как окислителями, так и восстановителями:

$$5NaNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2NO\uparrow + K_2SO_4 + I_2\downarrow + 2H_2O$$

18.2.6. Азотная кислота, нитраты

Азотная кислота, HNO_3, — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворима в воде. На свету или уже при слабом нагревании разлагается, вследствие чего раствор приобретает бурый цвет:

$$4HNO_{3\,(\text{конц.})} \rightarrow 4NO_2\uparrow + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Получение азотной кислоты

1. Схему промышленного получения из атмосферного азота отражает последовательность реакций:

$$N_2 + 3H_2 \overset{Fe,\,t^\circ,\,p}{\rightleftharpoons} 2NH_3$$

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt,\,t^\circ} 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4HNO_3$$

2. В лаборатории используют способ, раньше применявшийся в промышленности:

$$NaNO_{3\,(\text{тв})} + H_2SO_{4\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} NaHSO_4 + HNO_3\uparrow$$

Химические свойства азотной кислоты

1. Азотная кислота — сильный электролит:

$$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

2. В реакциях с металлами азотная кислота является сильным окислителем в любой степени разбавления. При этом водород не выделяется, а происходит восстановление атома азота. Следовые количества водорода были обнаружены при взаимодействии магния с очень разбавленной азотной кислотой. Продукты восстановления (NO_2, NO, N_2O, N_2 или NH_4^+) зависят от активности металла и разбавления кислоты: чем активнее металл и чем больше разбавление кислоты, тем ниже степень окисления азота в продукте:

$$Cu + 4HNO_{3\,(\text{конц.})} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Cu + 8HNO_{3\,(\text{разб.})} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_{3\,(\text{сильно разб.})} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Благодаря прочной оксидной пленке на поверхности металла железо, алюминий и хром не реагируют с концентрированной HNO_3 без нагревания (происходит пассивация металла).

3. При взаимодействии с неметаллами азотная кислота окисляет их до соответствующих кислот:

$S + 6HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$

$C + 4HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$

$3P + 5HNO_{3\,(конц.)} + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$

Концентрированная азотная кислота легко окисляет сероводород до серы, сульфиды и фосфиды металлов окисляются до сульфатов и фосфатов соответственно:

$H_2S + 2HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$

$CuS + 8HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$

$Ca_3P_2 + 16HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 16NO_2\uparrow + 8H_2O$

4. По отношению к оксидам, гидроксидам и солям, не проявляющим восстановительных свойств, HNO_3 ведет себя как обычная кислота:

$CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$

$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$

$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$

5. Азотная кислота взаимодействует с органическими веществами (реакции нитрования и образования сложных эфиров). Эти реакции рассмотрены в части III «Органическая химия».

6. Соли азотной кислоты — нитраты — разлагаются при нагревании с выделением кислорода. Продукты разложения зависят от природы металла.

Нитраты щелочных (кроме лития) металлов при нагревании разлагаются на нитриты и кислород:

$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$

Нитраты остальных металлов, стоящих в ряду активности левее меди включительно, разлагаются на оксиды, NO_2 и кислород, при этом иногда возможно повышение степени окисления металла в оксиде по сравнению с исходной солью:

$2Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

$4Fe(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

$Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} MnO_2 + 2NO_2\uparrow$

Нитраты металлов, стоящих в ряду активности правее меди, разлагаются на металл, NO_2 и кислород:

$2AgNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Сильные окислительные свойства проявляет «царская водка» — смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3. Этот реактив способен растворять малоактивные металлы:

$Au + HNO_3 + 3HCl \rightarrow AuCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

18.3. Фосфор

Типичные степени окисления атомов фосфора в его соединениях: -3, $+3$, $+5$. В основном состоянии фосфор трехвалентен, но может расширить свою валентность до пяти за счет перемещения одного из $3s$-электронов на свободную $3d$-орбиталь.

Электроотрицательность фосфора ниже, чем азота. Он легко окисляется и образует устойчивые кислородные соединения.

Фосфор имеет несколько аллотропных модификаций, среди которых белый, красный и черный фосфор.

У белого фосфора молекулярная кристаллическая решетка. Молекула (P_4) представляет собой тетраэдр, в вершинах которого находятся атомы фосфора. Это бесцветное воскообразное вещество с чесночным запахом, нерастворимое в воде и легко окисляющееся на воздухе, сильный яд.

Красный фосфор — порошок красно-бурого цвета, имеет атомную кристаллическую решетку, без запаха, нерастворим в воде, не ядовит. Красный фосфор образуется из белого при нагревании без доступа воздуха. По-видимому, превращение белого фосфора в красный объясняется образованием связей между тетраэдрами.

Черный фосфор имеет атомную кристаллическую решетку и слоистую структуру. Это жирное на ощупь вещество (напоминает графит) является полупроводником. Образуется из белого или красного фосфора при нагревании под давлением 12 000 атм.

Для проведения химических реакций можно использовать как белый, так и красный фосфор.

Получение фосфора

В промышленности фосфор получают прокаливанием смеси фосфорита или апатита, песка и угля без доступа воздуха. При этом образуется белый фосфор, который собирают под слоем воды:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{t^\circ} 6CaSiO_3 + P_4\uparrow + 10CO\uparrow$$

Химические свойства фосфора

1. Фосфор окисляется кислородом:

$4P + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$ (медленное окисление)

$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$ (горение)

2. С галогенами образует три- и пентагалогениды:

$2P + 3Cl_{2\,(\text{нед.})} \rightarrow 2PCl_3$

$2P + 5Cl_{2\,(\text{изб.})} \rightarrow 2PCl_5$

3. При сплавлении с серой образует сульфиды разного состава:

$2P + 3S \xrightarrow{t^\circ} P_2S_3$ (P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7)

4. С активными металлами образует фосфиды:

$2P + 3Ca \xrightarrow{t^\circ} Ca_3P_2$

Фосфиды активных металлов имеют ионное строение и разлагаются водой или кислотами:

$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$

$Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$

5. В реакциях с сильными окислителями фосфор проявляет свойства восстановителя:

$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO\uparrow$

$6P + 5KClO_3 \rightarrow 5KCl + 3P_2O_5$

6. При нагревании белый фосфор реагирует с растворами щелочей, образуя продукты диспропорционирования — фосфин и гипофосфит кальция:

$2P_4 + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 2PH_3\uparrow + 3Ca(H_2PO_2)_2$

18.3.1. Соединения фосфора с водородом

Фосфин

С водородом фосфор практически не реагирует; соответствующее соединение (фосфин) получают гидролизом фосфидов (см. выше).

Фосфин, PH_3, — бесцветный ядовитый газ, легко воспламеняющийся на воздухе:

$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$

Фосфин проявляет очень слабые основ́ные свойства, реагирует лишь с газообразными галогеноводородами с образованием солей фосфония:

$PH_3 + HBr \rightleftarrows PH_4Br$

Соли фосфония очень неустойчивы, например бромид фосфония разлагается уже при 30 °C. При растворении в воде они легко гидролизуются:

$PH_4Br + H_2O \rightarrow PH_3\uparrow + H_3O^+ + Br^-$

18.3.2. Соединения фосфора с кислородом

Оксиды и кислоты фосфора

Оксиды фосфора P_4O_6 и P_4O_{10} — кислотные оксиды. Обычно их формулы пишут в упрощенной форме: P_2O_3 и P_2O_5. Наиболее устойчив оксид фосфора(V), оксид фосфора(III) легко окисляется кислородом:

$P_2O_3 + O_2 \rightarrow P_2O_5$

Растворяясь в воде, P_2O_3 образует фосфористую кислоту:

$P_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_3$

Оксид фосфора(V), P_2O_5, — белое кристаллическое вещество, очень гигроскопичное. Известны три кристаллические модификации оксида фосфора(V): одна из них состоит из молекул состава P_4O_{10}, две другие являются полимерами состава $(P_2O_5)_n$, поэтому простейшая формула P_2O_5 на самом деле не отвечает строению ни одной из модификаций.

Таблица 18.2

Кислоты фосфора

Кислота	Степень окисления фосфора	Формула	Название соли
Фосфорноватистая	+1	H_3PO_2	Гипофосфит
Фосфористая	+3	H_3PO_3	Фосфит
Ортофосфорная	+5	H_3PO_4	Ортофосфат
Дифосфорная		$H_4P_2O_7$	Дифосфат
Полиметафосфорная		$(HPO_3)_n$	Полиметафосфат

При взаимодействии с водой оксид фосфора(V) может присоединять до трех молекул воды, например:

$H_2O + P_2O_5 \rightarrow 2HPO_3$ (с небольшим количеством холодной воды)

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$ (с избытком теплой воды)

Оксид фосфора(V) проявляет все свойства кислотных оксидов, например:

$P_2O_5 + 6NaOH_{(изб.)} \rightarrow 2Na_3PO_4 + 3H_2O$

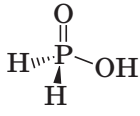
$3CaO + P_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} Ca_3(PO_4)_2$

и является сильным водоотнимающим реагентом:

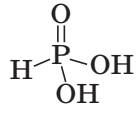
$2HClO_4 + P_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} Cl_2O_7 + 2HPO_3$

$2HNO_3 + P_2O_5 \xrightarrow{t^\circ} N_2O_5 + 2HPO_3$

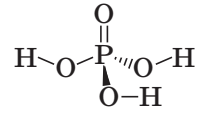
Фосфор по числу типов оксокислот превосходит любой другой элемент (табл. 18.2). В этих кислотах фосфор может иметь различные степени окисления, валентность его обычно равна пяти:



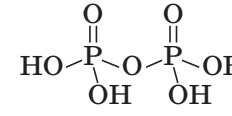
фосфорноватистая



фосфористая



ортофосфорная



дифосфорная

Молекулы первых трех кислот имеют тетраэдрическое строение. Диссоциировать и замещаться в этих кислотах могут только атомы водорода, связанные с кислородом. Поэтому фосфорноватистая кислота — одноосновная, фосфористая — двухосновная, а ортофосфорная — трехосновная. Дифосфорная кислота — четырехосновная кислота, молекула которой построена из сдвоенных тетраэдров.

В ряду $H_3PO_4 \rightarrow H_3PO_3 \rightarrow H_3PO_2$ сила кислот возрастает, так как электроноакцепторное влияние атома кислорода, связанного двойной связью, делится на меньшее число ОН-групп. По мере уменьшения степени окисления фосфора в кислотах уменьшается их устойчивость и усиливаются восстановительные свойства.

Фосфорноватистая кислота легко получается при обработке гипофосфита бария серной кислотой:

$Ba(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2H_3PO_2$

Фосфористая кислота образуется при растворении оксида фосфора(III) в воде или при гидролизе PCl_3:

$$PCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3HCl$$

Кислоты со связью P–H являются сильными восстановителями.

Наибольшее значение имеет ортофосфорная кислота, H_3PO_4, — бесцветное кристаллическое вещество ($t_{пл} = 45\,^\circ C$), хорошо смешивающееся с водой.

Получение ортофосфорной кислоты

1. В промышленности ортофосфорную кислоту получают обработкой фосфорита концентрированной серной кислотой:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

2. В лаборатории можно использовать несколько способов:

$$P + 5HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

$$PCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HCl$$

Химические свойства ортофосфорной кислоты

Ортофосфорная кислота — трехосновная кислота средней силы (по первой ступени диссоциации):

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

Проявляет все свойства кислот (реагирует с осно́вными оксидами, основаниями, солями), причем во многих случаях возможно образование как кислых, так и средних солей, например:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow H_2O + NaH_2PO_4$$

$$H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow 2H_2O + Na_2HPO_4$$

$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow 3H_2O + Na_3PO_4$$

Качественная реакция на фосфат-ион:

$$3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow \text{ (осадок желтого цвета)}$$

Фосфорные кислоты могут переходить одна в другую в результате реакций гидратации (присоединения воды) или дегидратации (отщепления воды). Ортофосфорная кислота может в определенных условиях перейти в дифосфорную:

$$2H_3PO_4 \xrightarrow{t^\circ} H_4P_2O_7 + H_2O$$

Молекула дифосфорной кислоты содержит ангидридную связь. Дальнейшее нагревание $H_4P_2O_7$ приводит к образованию трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$, а затем образуется линейная полиметафосфорная кислота $(HPO_3)_n$. Полифосфорные кислоты могут также циклизоваться с образованием циклических метафосфорных кислот $(HPO_3)_n$ с $n = 3 \div 8$.

При обычной температуре гидролиз полифосфорных кислот происходит медленно, но при кипячении водных растворов они легче превращаются в ортофосфорную кислоту.

18.4. Мышьяк, сурьма и висмут

В подгруппе мышьяка сверху вниз по группе наблюдается усиление металлических свойств. Мышьяк образует простое вещество с металлическим блеском и электропроводностью — серый мышьяк. Сурьма в устойчивом состоянии — металл, висмут известен только в металлической форме.

В химических свойствах этих элементов и их соединений прослеживается некоторое сходство, что позволяет представить их в общем виде.

Мышьяк, сурьму и висмут получают обжигом сульфидных руд с последующим восстановлением углем:

$$2Э_2S_3 + 9O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Э_2O_3 + 6SO_2\uparrow$$

$$Э_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 2Э + 3CO\uparrow$$

Мышьяк, сурьма и висмут реагируют с кислотами-окислителями:

$$2As + 5H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow 2H_3AsO_4 + 5SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2Bi + 6H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$$

$$As + 5HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow H_3AsO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$$

18.4.1. Водородные соединения

Гидриды $ЭH_3$ при комнатной температуре представляют собой бесцветные газы с резким запахом.

В ряду $NH_3 \rightarrow PH_3 \rightarrow AsH_3 \rightarrow SbH_3$ увеличивается длина связи Э–H, что приводит к уменьшению эффективности перекрывания атомных орбиталей и к снижению прочности связи и устойчивости молекул.

Ядовитый арсин, имеющий чесночный запах, получают восстановлением кислородных соединений мышьяка металлами в кислой среде (реакция Марша):

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl \rightarrow 2AsH_3\uparrow + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$

Если выделяющийся арсин пропускать через нагретую стеклянную трубку, то он разлагается, и на стекле появляется зеркальный осадок мышьяка. Эта реакция использовалась в судебно-медицинских анализах для обнаружения мышьяка.

Другим методом получения арсина и стибина является взаимодействие бинарных соединений сурьмы и мышьяка с активными металлами (антимонидов и арсенидов) с соляной кислотой:

$$Mg_3Sb_2 + 6HCl \rightarrow 3MgCl_2 + 2SbH_3\uparrow$$

$$Mg_3As_2 + 6HCl \rightarrow 3MgCl_2 + 2AsH_3\uparrow$$

18.4.2. Кислородные соединения

Оксиды $Э_2O_3$ получают при взаимодействии простых веществ с кислородом:

$$4Э + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Э_2O_3$$

As_2O_3 — «белый мышьяк» — амфотерное вещество, растворяется и в кислотах, и в щелочах:

$$As_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAsO_2 + H_2O$$

$$As_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AsCl_3 + 3H_2O$$

Аналогично ведет себя и оксид сурьмы(III).

Оксид висмута проявляет только основные свойства:

$$Bi_2O_3 + 6HCl_{(конц.)} \rightarrow 2BiCl_3 + 3H_2O$$

С ростом радиуса атома кислотные свойства ослабевают, а основные свойства гидроксидов $Э(OH)_3$ усиливаются.

Высшие гидроксиды мышьяка, сурьмы и висмута являются кислотами, хотя в свободном виде известна лишь мышьяковая кислота (H_3AsO_4). Она образуется при растворении As_2O_5 в воде, однако чаще ее получают окислением мышьяковистого ангидрида концентрированной азотной кислотой:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите в них окислитель и восстановитель.
   1) $P + HNO_3 \rightarrow NO_2 + \ldots$
   2) $P + HBrO_3 + \ldots \rightarrow HBr + \ldots$
   3) $PH_3 + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow NO_2 + \ldots + \ldots$
   4) $Si + HNO_3 + HF \rightarrow H_2SiF_6 + NO + \ldots$
   5) $B + HNO_3 + HF \rightarrow HBF_4 + NO_2 + \ldots$
   6) $Al + HNO_{3\,(сильно\ разб.)} \rightarrow NH_4NO_3 + \ldots + \ldots$
   7) $P_2O_3 + HNO_3 + \ldots \rightarrow NO_2 + \ldots$
   8) $AlP + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow H_3PO_4 + \ldots + \ldots + \ldots$
   9) $Cr_2O_3 + KNO_3 + KOH \rightarrow KNO_2 + \ldots + \ldots$
   10) $Sn + HNO_{3\,(р\text{-}р)} + HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + \ldots + \ldots$
   11) $Na_3P + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + \ldots + \ldots$
   12) $NH_3 + KMnO_4 + KOH \rightarrow N_2 + \ldots + \ldots$
2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $Mg_3N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow \rightarrow Zn(NO_3)_2$
   2) $HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow NO_2 \rightarrow NaNO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow NH_4NO_2 \rightarrow N_2 \rightarrow \rightarrow NH_3$
   3) $N_2 \rightarrow Na_3N \rightarrow NH_4NO_3 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow NaNO_2 \rightarrow HNO_2$
   4) $HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow X_1 \rightarrow Ba(NO_3)_2 \rightarrow X_1 \rightarrow KNO_3 \rightarrow KNO_2$
   5) $N_2 \rightarrow Ca_3N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_3 \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NO \rightarrow \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_3$

6) $NH_4NO_3 \to N_2O \to N_2 \to NO \to NO_2 \to KNO_2 + KNO_3 \to KNO_2 \to$
$\to KNO_3$
7) $HNO_3 \to N_2 \to Li_3N \to (NH_4)_2SO_4 \to NH_4Cl \to NH_4HSO_4 \to$
$\to (NH_4)_2SO_4 \to NH_4NO_3 \to NaNO_3 \to HNO_3 \to Cu(NO_3)_2 \to$
$\to NO_2 \to HNO_3 \to AgNO_3 \to NO_2$
8) $AgNO_3 \to HNO_3 \to NH_4NO_3 \to KNO_3 \to KNO_2 \to N_2$
9) $P_2O_5 \to Ca_3(PO_4)_2 \to H_3PO_4 \to NH_4H_2PO_4 \to (NH_4)_2HPO_4 \to$
$\to K_3PO_4 \to H_3PO_4 \to Na_2HPO_4 \to Ag_3PO_4$
10) $Ca_3(PO_4)_2 \to P \to P_2O_5 \to H_3PO_4 \to NaH_2PO_4 \to Na_3PO_4 \to$
$\to Ag_3PO_4$
11) $Mg \to Mg_3P_2 \to PH_3 \to P_2O_5 \to HPO_3 \to H_4P_2O_7 \to H_3PO_4 \to$
$\to (NH_4)_2HPO_4$
12) $P \to Ca_3P_2 \to PH_3 \to P_2O_5 \to HPO_3 \to H_3PO_4 \to KH_2PO_4 \to$
$\to Ag_3PO_4$
13) $K_2HPO_4 \to K_3PO_4 \to Ca_3(PO_4)_2 \to CaHPO_4 \to Ca(H_2PO_4)_2 \to$
$\to Ca_3(PO_4)_2 \to P$

3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) бромноватая кислота, фосфин, оксид углерода (IV), карбонат аммония, сульфат меди(II);
   б) гидроксид калия, карбонат аммония, гидрофосфат натрия, хлорид натрия, фосфор;
   в) азотистая кислота, сульфид натрия, хлор, гидросульфат натрия, хлорид алюминия;
   г) аммиак, гипохлорит калия, гидроксид калия, хлорид цинка, нитрат калия;
   д) иодид натрия, сульфит бария, сульфат аммония, соляная кислота, нитрит натрия.

   Допустимо использование водных растворов веществ. Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.
4. Из предложенных в задании **3** перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению осадка. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения реакций.
5. После прокаливания смеси фосфора и серы в избытке кислорода масса твердого остатка оказалась равной массе исходной смеси. Определите соотношение молярных концентраций солей в растворе, полученном при растворении всех продуктов сгорания в избытке водного раствора гидроксида калия.
   Ответ. $n(K_3PO_4) : n(K_2SO_3) = 4 : 5$.
6. Образцы меди одинаковой массы обработали избытком раствора азотной кислоты разной концентрации. Определите соотношение объемов выделившихся газов.
   Ответ. $V(NO_2) : V(NO) = 3 : 1$.
7. Равные объемы растворов HCl и HNO_2 содержат равное число моль анионов. Сопоставьте объемы растворов NaOH одинаковой концентрации, необходимых для полной нейтрализации этих растворов. Ответ дополните расчетами и уравнениями реакций.
   Ответ. $V(NaOH)_{HNO_2} > V(NaOH)_{HCl}$

8. При пропускании электрического разряда через важнейшие газообразные компоненты воздуха образовался бесцветный газ, буреющий в присутствии кислорода. При пропускании этого бурого газа через водный раствор гидроксида натрия образуется смесь двух солей. После упаривания раствора и прокаливания остатка образуется только одна соль и выделяется газ. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
9. Раствор, полученный при растворении меди в концентрированной азотной кислоте, выпарили, а остаток прокалили. Газообразные продукты реакции разложения были полностью поглощены водой, над твердым остатком пропустили водород при нагревании. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих описанным процессам.
10. Твердый нитрат натрия смешали с избытком цинка и к ним добавили концентрированный раствор гидроксида натрия. Выделившийся при нагревании газ пропустили над раскаленным оксидом меди(II), а через оставшийся раствор пропускали углекислый газ до прекращения выделения осадка. Осадок отфильтровали и прокалили. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
11. Красный фосфор растворили в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавили раствор гидроксида калия до полной нейтрализации. При последующем добавлении к полученному раствору раствора нитрата серебра наблюдали выпадение желтого осадка, который растворился при добавлении избытка раствора азотной кислоты. Напишите соответствующие уравнения химических реакций, расставьте коэффициенты, назовите вещества.
12. Белый фосфор сожгли в избытке хлора, продукт реакции растворили в воде. К полученному раствору добавили известковую воду, из которого некоторое время спустя выпал белый осадок. Осадок отфильтровали и растворили в избытке фосфорной кислоты. Напишите уравнения протекающих реакций, расставьте коэффициенты.
13. Навеску белого фосфора растворили в концентрированном растворе гидроксида калия. Выделившийся газ сожгли в кислороде, при этом образовалось белое твердое вещество, которое представляет собой одноосновную кислоту. К оставшемуся раствору добавляли бромную воду до полного обесцвечивания, а затем раствор нитрата серебра, после чего выпал желтоватый творожистый осадок. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
14. Нитрид цинка растворили при нагревании в растворе щелочи. Выделившийся газ окислили избытком кислорода в присутствии платинового катализатора. Полученный газообразный продукт буреет при контакте с воздухом. В оставшийся раствор пропустили избыток углекислого газа, при этом выпал белый осадок. Напишите уравнения всех соответствующих химических реакций. Назовите промежуточные вещества.
15. Твердое вещество, образовавшееся при взаимодействии металлического лития с азотом при комнатной температуре, обработали избытком воды. Выделившийся газ пропустили через раствор соляной кислоты до слабокислой реакции среды. К полученному раствору добавили раствор нитрита натрия при нагревании, при

этом наблюдалось выделение бесцветного газа. Напишите уравнения всех упомянутых химических реакций.

16. Нитрат натрия нагрели с избытком свинца, при этом выделения газа не наблюдалось. Полученная твердая смесь частично растворилась в воде. К раствору добавили иодид натрия и подкислили серной кислотой. Этот раствор обесцвечивается при пропускании через него газа, который образуется в результате действия соляной кислоты на сульфид железа(II). Напишите уравнения четырех описанных реакций.
17. Твердый нитрат натрия смешали с избытком цинка и поместили в концентрированный раствор гидроксида натрия. Выделившийся при нагревании смеси газ пропустили над раскаленным оксидом меди(II). Затем через раствор пропускали углекислый газ до прекращения выделения осадка. Осадок отфильтровали и прокалили. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
18. Смешали растворы нитрата серебра и хлорида натрия. Выпавший осадок отделили, из оставшегося раствора выделили соль, которую высушили и прокалили. Полученное вещество растворили в воде и смешали с раствором перманганата калия. Образовавшийся осадок обработали концентрированным раствором соляной кислоты. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
19. Смешали 80,25 г водного раствора хлорида аммония с массовой долей 20% и 120 г 20%-го раствора гидроксида натрия. Полученный раствор прокипятили. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
    Ответ. $\omega(NaCl) = 9\%$, $\omega(NaOH) = 6{,}2\%$.
20. Смесь фосфора и серы массой 11,34 г обработали избытком концентрированной азотной кислоты при нагревании. Выделилось 44,35 л (н. у.) бурого газа. Определите массовые доли фосфора и серы в исходной смеси.
    Ответ. 50,79%, 49,21%.
21. Нитрид магния массой 10 г растворили в воде. Выделившийся газ пропустили через 170 мл 20%-го раствора фосфорной кислоты с плотностью 1,15 г/мл. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
    Ответ. $\omega(NH_4H_2PO_4) = 11{,}53\%$, $\omega(H_3PO_4) = 9{,}83\%$.
22. К раствору, полученному добавлением 16 г гидрида лития к 84 г воды, добавили 155 мл 40%-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1{,}22$ г/мл). Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
    Ответ. $\omega(LiOH) = 6{,}73\%$, $\omega(LiNO_3) = 29{,}04\%$.
23. Медь, выделившуюся при взаимодействии 5,85 г цинка с 160 г 10%-го раствора сульфата меди(II), поместили в 50 мл разбавленной азотной кислоты с плотностью раствора 1,1 г/мл до полного растворения. Рассчитайте массовую долю нитрата меди в полученном растворе.
    Ответ. 28,65%.
24. Сплав алюминия и меди массой 10 г обработали 40%-м раствором гидроксида натрия ($\rho = 1{,}22$ г/мл). Нерастворившуюся часть сплава растворили в концентрированной азотной кислоте, полученный

раствор выпарили и прокалили, в результате получили 4 г твердого остатка. Определите объем израсходованной щелочи.
Ответ. $V(\text{NaOH}_{(\text{р-р})}) = 20{,}5$ мл.

25. Медь массой 3,84 г обработали 36,5 мл 30%-й азотной кислоты с плотностью 1,15 г/мл. Для полного взаимодействия с полученной смесью веществ потребовалось 50 г раствора гидроксида натрия. Определите массовую долю NaOH в этом растворе.
Ответ. 22,4%.

26. Смесь азота и водорода с относительной плотностью по водороду, равной 3,165, пропустили через контактный аппарат, в результате чего относительная плотность полученной равновесной смеси увеличилась до 4,32. Определите состав равновесной смеси (в % по объему).
Ответ. $\varphi(\text{NH}_3) = 36{,}5\%$, $\varphi(\text{N}_2) = 4{,}5\%$, $\varphi(\text{H}_2) = 59\%$.

27. Аммиак, выделившийся при кипячении 80 г 14%-го раствора гидроксида калия с 8,03 г хлорида аммония, растворили в воде. Рассчитайте, какой объем 5%-й азотной кислоты плотностью 1,02 г/мл пойдет на нейтрализацию полученного раствора аммиака.
Ответ. 185,4 мл.

28. Аммиак объемом 8,96 л (н. у.) пропустили через 98 г раствора ортофосфорной кислоты с массовой долей 30%. Определите массовые доли солей в полученном растворе.
Ответ. $\omega(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 21{,}95\%$, $\omega((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4) = 12{,}60\%$.

29. Навеску фосфора массой 5,27 г сожгли в избытке кислорода. Продукт сгорания растворили в 68 г 15%-го раствора NaOH и добавили еще 175 мл воды. Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 4{,}7\%$, $\omega(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 4{,}0\%$.

30. В 200 мл 10%-го раствора фосфорной кислоты ($\rho = 1{,}225$ г/мл) внесли 20 г оксида серы(VI). Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе. Какая масса 10%-го раствора NaOH потребуется для полной нейтрализации полученного раствора?
Ответ. $\omega(\text{H}_3\text{PO}_4) = \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 9{,}245\%$; $m = 500$ г.

31. Фосфористый водород, полученный гидролизом фосфида кальция, сожгли. Образовавшийся оксид фосфора(V) растворили в 300 г 20%-го раствора фосфорной кислоты, при этом массовая доля кислоты увеличилась в 2,5 раза. Определите массу фосфида кальция, подвергнутого гидролизу.
Ответ. 131,04 г.

32. При обработке 291,2 г фосфида кальция соляной кислотой образуются фосфин и хлорид кальция. Оксид фосфора(V), полученный после сжигания фосфина, растворили в 0,8 л раствора гидроксида натрия с массовой долей 25% и плотностью 1,28 г/мл. Определите состав и количество образовавшейся соли.
Ответ. $n(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 3{,}2$ моль.

33. Простое вещество в количестве 12,4 г, смесь которого с бертолетовой солью воспламеняется даже при слабом трении или нажиме, сожгли в избытке кислорода. Полученное твердое белое вещество растворили в 150 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 25% и плотностью 1,28 г/мл. При этом образовалась соль A, которая с раствором

нитрата серебра дает ярко-желтый осадок. Определите неизвестное простое вещество, состав соли А и ее массовую долю в растворе.
Ответ. P; $\omega(Na_3PO_4) = 29{,}8\%$.

34. В результате прокаливания смеси двух нитратов металлов(I) получено 8,96 л (н. у.) газов. При обработке твердого остатка водой часть его растворилась. Нерастворимое в воде вещество обработали избытком концентрированной азотной кислоты. Объем выделившегося при этом газа бурого цвета составил 4,48 л (н. у.). Напишите формулы исходных нитратов, если масса одного из нитратов равна 34,0 г, а второго — 20,2 г.
Ответ. $AgNO_3$, KNO_3.

35. Соль А, окрашивающая пламя в желтый цвет, при нагревании до температуры 300 °C плавится, при дальнейшем нагревании переходит в соль другой кислоты. Одновременно выделяется газ Б, в котором очень быстро сгорает раскаленный уголь. При нагревании такого же количества другой соли В выделяется такой же объем газа Б, но наряду с этим образуется 40 г оксида, содержащего 80% металла(II), и выделяется газ бурого цвета. При нагревании с концентрированной серной кислотой кристаллов соли А и В получается жидкость, в которой растворяется медь. Определите состав и количества исходных солей А и В.
Ответ. $Cu(NO_3)_2$, $NaNO_3$; $n_1 = n_2 = 0{,}5$ моль.

Глава 19

ЭЛЕМЕНТЫ IVA ПОДГРУППЫ

19.1. Общая характеристика

Главная подгруппа IV группы содержит шесть элементов: углерод (C), кремний (Si), германий (Ge), олово (Sn), свинец (Pb) и флеровий (Fl). Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2np^2. С увеличением заряда ядра и атомного радиуса по группе сверху вниз уменьшается энергия ионизации, усиливаются восстановительная способность и металлические свойства. Химический характер оксидов и гидроксидов меняется от кислотных до основных. Углерод и кремний — типичные неметаллы, олово и свинец — металлы, германий занимает промежуточное положение.

Углерод и кремний образуют небольшое число соединений в двухвалентном состоянии, почти во всех устойчивых соединениях они четырехвалентны. По группе сверху вниз повышается устойчивость двухвалентного состояния и уменьшается устойчивость четырехвалентного. Соединения олова(II) проявляют восстановительные свойства, так как Sn(IV) — более устойчивое состояние олова, а соединения Pb(IV) ведут себя как сильные окислители, и более устойчивым состоянием является Pb(II).

Важным свойством углерода является способность образовывать соединения в разных состояниях гибридизации — sp^3, sp^2 и sp. В большинстве устойчивых соединений кремний находится в состоянии sp^3-гибридизации.

Углерод (в виде графита) является проводником, кремний и германий — полупроводники, олово и свинец — типичные металлы.

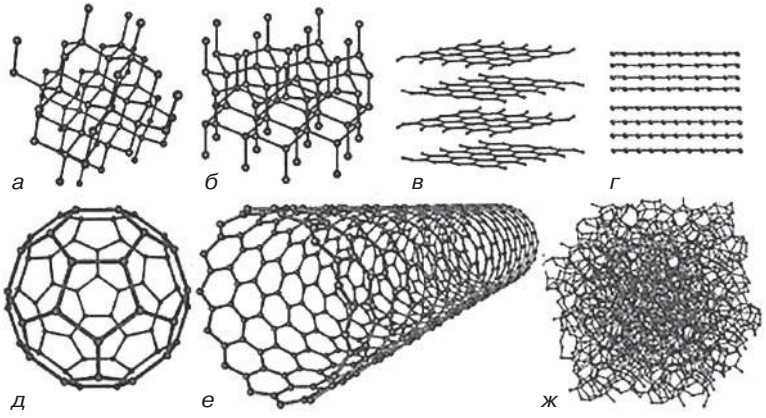
19.2. Углерод

По многообразию аллотропных модификаций углерод уникален. В зависимости от кристаллической структуры углеродные вещества обладают сильно различающимися электронными и механическими свойствами.

Алмаз (*а*) — вещество, образованное прозрачными октаэдрическими кристаллами с сильным лучепреломлением. В атомной кристаллической решетке алмаза атомы углерода находятся в состоянии sp^3-гибридизации, и каждый атом окружен четырьмя другими атомами, совместно образующими тетраэдр. Это типичная ковалентная кристаллическая структура. Алмаз не проводит электрический ток и является самым твердым из известных веществ.

Гексагональный алмаз лонсдейлит (*б*) имеет иную «упаковку» атомов и гораздо прочнее обычного алмаза.

Графит (*в*) — серо-черное кристаллическое вещество со слабым металлическим блеском, легко измельчается и истирается. Атомы углерода в графите гибридизованы по sp^2-типу и объединены



Аллотропные модификации углерода

в плоские слои, образованные правильными шестиугольниками. Электроны на негибридных *p*-орбиталях углерода образуют π-связи, полностью делокализованные внутри слоя, и обеспечивают высокую электрическую проводимость материала. Графит считается наиболее распространенной разновидностью углерода. Полученный в 2011 г. монослой графита — графен (авторы этого открытия были удостоены Нобелевской премии) — можно рассматривать в качестве еще одной аллотропной модификации углерода.

Карбин (*г*) — мелкокристаллический порошок черного цвета. В нем атомы углерода находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Это линейный полимер, строение которого отвечает формуле $\rightleftharpoons C{=}C \rightleftharpoons_n$ или $-(-C{\equiv}C-)_n$. Карбин получают химическим путем, его также можно встретить в природе в виде минерала чаоита.

Таким образом, трем видам гибридизации углерода соответствуют три разновидности простых веществ.

Молекулы фуллеренов (*д*) представляют собой сферы, которые образованы соединенными по ребрам правильными пяти- и шестиугольниками. Состав молекул может быть различен: C_{60}, C_{70}, C_{76} и т. д. Гибридизация атомов углерода в фуллеренах близка к sp^2.

К фуллеренам по строению примыкают нанотрубки, одностенные (*е*) и многостенные. Фуллерены и нанотрубки могут присоединять различные атомы и функциональные группы, и к ним проявляют повышенный интерес с точки зрения использования в химии и медицине. Аморфный углерод (*ж*) — стеклообразное, не имеющее кристаллической решетки вещество.

Наиболее характерные степени окисления углерода в неорганических соединениях: −4, +2, +4.

Получение углерода

В промышленности используют природный углерод в виде каменного угля и продукта пиролиза каменного угля — кокса, а также в виде сажи, которую чаще всего получают пиролизом природного газа:

$$CH_4 \xrightarrow{t^\circ} C + 2H_2\uparrow$$

Химические свойства углерода

1. Углерод взаимодействует с неметаллами при высоких температурах:

$C + O_{2\,(изб.)} \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow$

$2C + O_{2\,(нед.)} \xrightarrow{t^\circ} 2CO\uparrow$

$C + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\,t^\circ} CH_4\uparrow$

$C + 2S \xrightarrow{t^\circ} CS_2$

$2C + N_2 \xrightarrow{t^\circ} (CN)_2$

2. При сплавлении с металлами, а также с бором и кремнием углерод образует карбиды. Металлы IA и IIA подгрупп образуют ионные (солеобразные) карбиды, в которых углерод проявляет отрицательные степени окисления:

$Ca + 2C \xrightarrow{t^\circ} CaC_2$

$4Al + 3C \xrightarrow{t^\circ} Al_4C_3$

$2Mg + 3C \xrightarrow{t^\circ} Mg_2C_3$

Такие карбиды разлагаются водой с образованием метана, ацетилена, метилацетилена или смеси углеводородов.

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow$

$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$

$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2\downarrow + C_3H_4\uparrow$

Гидролиз карбида кальция и карбида алюминия является удобным лабораторным способом получения ацетилена и метана соответственно.

3. При высокой температуре углерод реагирует с водяным паром:

$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ} CO\uparrow + H_2\uparrow$ (водяной газ)

4. Реагирует с кислотами-окислителями:

$C + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$

$C + 4HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$

5. С солями кислородсодержащих кислот углерод вступает в химические реакции, связывая кислород:

$5C + 4KNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2K_2CO_3 + 3CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow$

$4C + BaSO_4 \xrightarrow{t^\circ} BaS + 4CO\uparrow$

6. Восстанавливает металлы из их оксидов:

$CuO + C \xrightarrow{t^\circ} Cu + CO\uparrow$

19.2.1. Оксиды углерода

Монооксид углерода

Монооксид углерода (угарный газ), CO, — газ без цвета и запаха, ядовит, плохо растворим в воде. В молекуле CO углерод имеет степень окисления +2, а валентность его равна III (одна связь образова-

на по донорно-акцепторному механизму за счет неподеленной пары электронов кислорода).

Получение монооксида углерода

Оксид углерода(II) образуется как второй продукт при получении водорода газификацией твердого топлива или конверсией метана, а также при восстановлении диоксида углерода раскаленным углем:

$$C + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO\uparrow$$

В лаборатории CO получают разложением муравьиной кислоты:

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4,\, t^\circ} CO\uparrow + H_2O$$

Химические свойства монооксида углерода

В обычных условиях CO — несолеобразующий оксид, сильный восстановитель:

$$2CO + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CO_2$$

$$CuO + CO \xrightarrow{t^\circ} Cu + CO_2\uparrow$$

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} COCl_2$$

Проникая с воздухом в легкие, CO растворяется в плазме крови, диффундирует в эритроциты и вступает в обратимое химическое взаимодействие как с окисленным, так и с восстановленным гемоглобином Hb:

$$HbO_2 + CO \rightleftarrows HbCO + O_2$$

$$Hb + CO \rightleftarrows HbCO$$

Образующийся карбонилгемоглобин, HbCO, более прочный, чем оксигемоглобин HbO_2, и не способен присоединять к себе кислород, вследствие чего невозможен перенос кислорода от легких к тканям.

Молекула CO может выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях с *d*-элементами, так как является донором электронной пары (основанием Льюиса):

$$Fe + 5CO \xrightarrow{t^\circ,\, p} [Fe(CO)_5]$$ (пентакарбонилжелезо)

$$Ni + 4CO \xrightarrow{t^\circ,\, p} [Ni(CO)_4]$$ (тетракарбонилникель)

Диоксид углерода

Диоксид углерода (углекислый газ), CO_2, — газ без цвета и запаха, плохо растворим в воде, не поддерживает горения, легко сжижается. При быстром расширении сжатого газа образуется твердый углекислый газ — так называемый «сухой лед».

Получение диоксида углерода

В промышленности углекислый газ является побочным продуктом многих химических производств. Диоксид углерода образуется:

1) при термическом разложении карбонатов:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$$

2) как продукт сгорания органических веществ:

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2H_2O + CO_2\uparrow$$

3) при вытеснении из карбонатов более сильными кислотами:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O + CaCl_2$$

Химические свойства диоксида углерода

1. CO_2 растворяется в воде с образованием гидратной формы (угольной кислоты):

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

2. Реагирует с основными оксидами и щелочами:

$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3$$

$$NaOH + CO_{2\,(изб.)} \rightarrow NaHCO_3$$

$$2NaOH_{(изб.)} + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

3. При пропускании CO_2 через раствор $Ca(OH)_2$ (известковую воду) наблюдается выпадение осадка, который в ходе процесса постепенно растворяется, так как происходит образование растворимого в воде гидрокарбоната кальция (качественная реакция на CO_2):

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$ (выпадение белого осадка)

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$ (растворение осадка)

4. С аммиаком диоксид углерода образует мочевину:

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{t^\circ, p} CO(NH_2)_2 + H_2O$$

5. В окислительно-восстановительных реакциях CO_2 проявляет свойства окислителя:

$$2Mg + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} C + 2MgO$$

Субоксид углерода

Субоксид углерода (диоксид триуглерода, недокись углерода), C_3O_2, — кислородное соединение углерода, в котором атомы углерода соединены между собой (O=C=C=C=O). Субоксид углерода образуется при дегидратации малоновой кислоты нагреванием ее в присутствии оксида фосфора(V):

$$CH_2(COOH)_2 \xrightarrow{P_2O_5,\, t^\circ} C_3O_2\uparrow + 2H_2O$$

C_3O_2 — бесцветный ядовитый газ с удушливым запахом. При комнатной температуре C_3O_2 легко полимеризуется с образованием нерастворимого в воде продукта желтого, красного или фиолетового цвета, вновь образует малоновую кислоту при взаимодействии с водой.

Диоксид триуглерода может образовываться в малых количествах как побочный продукт в некоторых биохимических процессах. Показано, что в организме диоксид триуглерода способен полимеризоваться в макроциклические структуры $(C_3O_2)_n$ — в основном $(C_3O_2)_6$ и $(C_3O_2)_8$. Этим макроциклическим соединениям диоксида триуглерода приписывают способность защищать клетки от свободнорадикального повреждения и окислительного стресса, а также роль

эндогенной противоопухолевой защиты, в частности, подвергающихся высокой степени воздействия светочувствительных клеток сетчатки глаза.

19.2.2. Угольная кислота

В свободном виде угольная кислота не существует, а только образуется в незначительном количестве при растворении в воде углекислого газа (лишь ~0,4% растворенного диоксида углерода связано с водой в виде гидрата $CO_2 \cdot H_2O$).

$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$

Угольная кислота — слабая двухосновная кислота:

$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$

$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$

Неустойчивость угольной кислоты имеет огромное значение для жизнедеятельности, так как позволяет удалять из организма образующийся углекислый газ.

Угольная кислота образует два типа солей — карбонаты и гидрокарбонаты. В водных растворах растворимые соли подвергаются гидролизу с образованием щелочной среды:

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

При сильном нагревании карбонаты (кроме карбонатов щелочных металлов за исключением лития) разлагаются до оксида и углекислого газа, а гидрокарбонаты — до карбонатов:

$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$

$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$

Карбонаты железа(II) и хрома(II) сохраняют степень окисления металла только при разложении в инертной среде. При разложении на воздухе образуется оксид металла(III):

$\overset{+2}{Fe}CO_3 \xrightarrow{t^\circ} \overset{+2}{Fe}O + CO_2\uparrow$

$4\overset{+2}{Fe}CO_3 + O_2 \xrightarrow{t^\circ} \overset{+3}{Fe_2}O_3 + CO_2\uparrow$

Карбонат аммония при нагревании разлагается на углекислый газ, аммиак и воду:

$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$

19.2.3. Циановодород

Циановодород, HCN, — производное углерода(II), бесцветная летучая жидкость, неограниченно смешивается с водой, образуя в водных растворах слабую циановодородную (синильную) кислоту, является сильнейшим ядом.

Циановодород может образовываться по следующим реакциям:

$CO + NH_3 \rightarrow HCN + H_2O$

$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \rightarrow 2HCN + 6H_2O$

Циановодород вступает во взаимодействие со щелочами, образуя хорошо растворимые соли — цианиды, которые широко применяются в органическом синтезе:

$HCN + KOH \rightleftarrows KCN + H_2O$

Как и циановодород, цианиды являются сильными ядами. Цианид-анион может быть монодентатным лигандом в реакциях комплексообразования:

$6KCN + FeCl_3 \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$

19.2.4. Галогениды углерода. Сероуглерод

Углерод образует как обычные галогениды — CF_4, CCl_4, CBr_4, CI_4, так и смешанные, например CF_2ClBr, нехарактерные для других неметаллов. Галогениды углерода по низкой реакционной способности похожи на органические соединения.

Тетрахлорид углерода можно получить по реакции:

$CS_2 + 2Cl_2 \rightarrow CCl_4 + 2S$

В обычных условиях он практически не гидролизуется водой и этим отличается от быстро гидролизующихся хлоридов других элементов группы.

Сульфид углерода(IV), сероуглерод, — жидкость, которая легко воспламеняется на воздухе, является ядовитым веществом, используется как растворитель для неполярных веществ и образуется при взаимодействии графита с серой при повышенной температуре:

$C + 2S \xrightarrow{t^\circ} CS_2$

$CS_2 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2SO_2$

При взаимодействии с сульфидами щелочных металлов сероуглерод образует тиокарбонаты:

$CS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2CS_3$

19.3. Кремний

Кристаллический кремний имеет атомную кристаллическую решетку, сходную по структуре с кристаллической решеткой алмаза, однако ковалентные связи в ней менее прочные. Это темно-серое вещество со стальным блеском, твердое, тугоплавкое, хрупкое.

Для кремния в соединениях наиболее характерны состояние sp^3-гибридизации и валентность IV. Однако в ряде случаев возможно расширение валентных возможностей кремния за счет свободных d-орбиталей.

Получение кремния

1. В промышленности кремний получают восстановлением диоксида кремния углем в электрических печах, а особо чистый кремний для полупроводников восстанавливают натрием из его тетрахлорида:

   $SiO_2 + 2C \xrightarrow{t^\circ} Si + 2CO\uparrow$

   $SiCl_4 + 4Na \xrightarrow{t^\circ} Si + 4NaCl$

2. Лабораторным способом получения служит восстановление оксида кремния магнием:

$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + Si$$

Химические свойства кремния

При обычных условиях кремний реагирует со фтором и растворами щелочей, остальные реакции идут только при высоких температурах.

1. Кремний вступает во взаимодействие с неметаллами:

$$Si + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SiO_2$$

$$Si + 2Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} SiCl_4$$

$$Si + 2S \xrightarrow{t^\circ} SiS_2$$

$$3Si + 2N_2 \xrightarrow{t^\circ} Si_3N_4$$

2. Реагирует с активными металлами с образованием силицидов:

$$2Mg + Si \xrightarrow{t^\circ} Mg_2Si$$

Силициды разлагаются кислотами с образованием газа — силана:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$$

3. Реагирует с перегретым паром:

$$Si + 2H_2O_{(пар)} \xrightarrow{t^\circ} SiO_2 + 2H_2\uparrow$$

4. Растворяется в растворах щелочей:

$$Si + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

5. С отдельно взятыми кислотами кремний не реагирует. На него действует только смесь азотной и плавиковой кислот:

$$3Si + 4HNO_3 + 18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$$

19.3.1. Оксид кремния

В отличие от углерода, кремний не образует двойные связи типа Si=Si и Si=O, так как вследствие большого радиуса кремния перекрывание *p*-орбиталей с образованием π-связей невозможно. Поэтому молекула SiO_2 не существует, а оксид кремния представляет собой макромолекулу, в которой каждый атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода связан, в свою очередь, с атомом кремния. Оксид кремния — твердое тугоплавкое вещество, имеющее атомную кристаллическую решетку. В природе существует в виде минерала кварца и его разновидностей (горный хрусталь, халцедон, яшма).

Оксид кремния — кислотный оксид, но он не реагирует с водой и водными растворами щелочей. Кислотные свойства его проявляются в реакциях с расплавленными щелочами и солями летучих кислот:

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2\uparrow$$

При высоких температурах оксид восстанавливается до кремния:

$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + Si$

$SiO_2 + 2C \xrightarrow{t^\circ} 2CO\uparrow + Si$ (возможно образование карборунда SiC)

В обычных условиях с оксидом кремния реагирует только фтороводород:

$SiO_2 + 4HF_{(г)} \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$

$SiO_2 + 6HF_{(конц.)} \rightarrow H_2[SiF_6] + 2H_2O$

Гексафторокремниевая кислота $H_2[SiF_6]$ — в водном растворе сильная двухосновная кислота, при диссоциации она образует устойчивый комплексный анион $[SiF_6]^{2-}$.

19.3.2. Кремниевая кислота

SiO_2 — ангидрид кремниевых кислот, простейшая из которых ортокремниевая, H_4SiO_4, в индивидуальном состоянии не выделена, так как при концентрировании претерпевает поликонденсацию. Соответствующие оксиду кремния слабые кремниевые кислоты могут быть получены при действии более сильных кислот на водные растворы силикатов:

$Na_2SiO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaCl$

$Na_2SiO_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SiO_3\downarrow + 2NaHCO_3$

Формулы Na_2SiO_3 и H_2SiO_3 являются достаточно условными. Образующиеся кремниевые кислоты выпадают в виде белого желеобразного осадка — геля, состав которого отражает формула $nSiO_2 \cdot mH_2O$. Кислоты с разным числом m легко переходят друг в друга и не могут быть выделены в чистом виде.

Высушенный гель кремниевой кислоты называется *силикагелем*. Он применяется для адсорбирования паров воды и других летучих веществ из воздуха.

19.3.3. Галогениды кремния. Силаны

Кремний образует соединения типа SiX_4 со всеми галогенами и водородом. Фторид и хлорид при обычных условиях — газы, бромид — бесцветная жидкость, а иодид — белые кристаллы. Все галогениды кремния, кроме SiF_4, быстро и полностью гидролизуются:

$SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4HCl$

Тетрафторид кремния SiF_4 используется для получения фторосиликатов:

$2NaF + SiF_4 \rightarrow Na_2SiF_6$

Гексафторосиликат натрия, Na_2SiF_6, растворим в воде, ядовит, используется для фторирования воды.

Соединения кремния с водородом имеют общую формулу Si_nH_{2n+2}.

Моносилан, SiH_4, — бесцветный газ, более реакционноспособный, чем CH_4, легко самовоспламеняется на воздухе, проявляет восстановительные свойства:

$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$

$SiH_4 + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 4H_2\uparrow$

19.4. Германий, олово и свинец

Эти три элемента одной подгруппы резко различаются по свойствам: германий — полупроводник, а олово и свинец — типичные металлы. Все эти элементы объединяет наличие 18 электронов на предпоследнем энергетическом уровне.

В подгруппе сверху вниз наблюдается повышение устойчивости двухвалентного состояния. Германий более устойчив в четырехвалентном состоянии, для олова характерны оба состояния, а свинцу более свойственно двухвалентное состояние.

19.4.1. Германий

Германий имеет алмазоподобную кристаллическую решетку. Это темно-серое хрупкое вещество с металлическим блеском. Германий более активен, чем кремний. Он реагирует при нагревании с кислородом и галогенами, окисляется до GeO_2 концентрированными серной и азотной кислотами:

$$Ge + O_2 \xrightarrow{t^\circ} GeO_2$$

$$Ge + 2Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} GeCl_4$$

$$Ge + 2H_2SO_4 \rightarrow GeO_2 + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Ge + 4HNO_3 \rightarrow 3GeO_2 + 4NO\uparrow + 2H_2O$$

Гидроксид германия растворим в щелочах, что указывает на его амфотерность:

$$Ge(OH)_4 + 2KOH \rightarrow K_2GeO_3 + 3H_2O$$

19.4.2. Олово

Олово — серебристо-белый мягкий и легкоплавкий металл. Олово интересно своими аллотропными превращениями.

При температуре ниже 13,2 °C устойчива неметаллическая форма α-Sn (серое олово). Серое олово имеет алмазоподобную структуру и является изолятором, причем атомы олова находятся в состоянии sp^3-гибридизации.

Белое олово (β-Sn) устойчиво при температуре выше 13,2 °C, имеет слоистую структуру, обладает металлической проводимостью, причем атомы олова находятся в состоянии sp^2-гибридизации.

Превращение белого олова в серое, происходящее при низкой температуре, называется *оловянной чумой*. Металл при этом рассыпается в серый порошок. Наибольшую скорость распространения оловянная чума имеет при температуре −33 °C. Именно в результате разрушения «чумой» паянных оловом сосудов с жидким топливом в 1912 г. погибла экспедиция Р. Скотта к Южному полюсу.

Химические свойства олова

Разбавленные кислоты медленно реагируют с оловом с образованием солей олова(II). Соли легко подвергаются гидролизу. Гидроксид,

соответствующий этой степени окисления, проявляет амфотерные свойства, образуя станниты при обработке щелочами:

$Sn + 2HCl \rightarrow SnCl_2 + H_2\uparrow$

$SnCl_2 + H_2O \rightleftarrows Sn(OH)Cl + HCl$

$Sn(OH)_2 + NaOH \rightarrow Na[Sn(OH)_3]$

Соединения олова(II) являются сильными восстановителями.

19.4.3. Свинец

Свинец — голубовато-серый блестящий металл, тяжелый и очень мягкий. Практически важным свойством свинца является его способность поглощать рентгеновские лучи и радиоактивное излучение. На воздухе быстро тускнеет, покрываясь слоем оксида.

Химические свойства свинца

При нагревании свинец реагирует с серой, кислородом и галогенами:

$2Pb + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2PbO$

$Pb + S \xrightarrow{t^\circ} PbS$

$Pb + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} PbCl_2$

Свинец очень медленно реагирует с разбавленными кислотами. Реакция ускоряется в присутствии окислителей. При взаимодействии с концентрированной серной кислотой образуется растворимый гидросульфат, а при растворении в горячей концентрированной соляной кислоте — комплексная кислота:

$Pb + 3H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$

$Pb + 4HCl \rightarrow H_2[PbCl_4] + H_2\uparrow$

При действии щелочей на соли свинца образуется белый гидроксид, проявляющий амфотерные свойства:

$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

$Pb(OH)_2\downarrow + 2NaOH \rightarrow Na_2[Pb(OH)_4]$

Оксид свинца(IV) — сильный окислитель, например:

$3PbO_2 + 2Cr(OH)_3 + 10KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 3K_2[Pb(OH)_4] + 2H_2O$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots + \ldots$
   2) $C + HNO_3 \rightarrow NO_2 + \ldots + \ldots$
   3) $C + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + \ldots + \ldots + \ldots$
   4) $C + Na_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots$
   5) $CO_2 + Ca \rightarrow CaO + \ldots$
   6) $Si_{(\text{аморф.})} + H_2O_{(\text{пар})} \rightarrow \ldots + \ldots$
   7) $SiO_2 + Mg \rightarrow \ldots + \ldots$
   8) $Si + NaOH + \ldots \rightarrow \ldots + \ldots$

9) $Si + HNO_3 + HF \rightarrow H_2SiF_6 + NO + \ldots$
10) $PbO_2 + Cr(OH)_3 + \ldots \rightarrow K_2CrO_4 + K_2[Pb(OH)_4] + \ldots$
11) $Sn + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow SnO_2 + \ldots + \ldots$
12) $Sn + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow SnO_2 + \ldots + \ldots$

2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $Ca \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow NaHCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa$
   2) $CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa$
   3) $KO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaC_2$
   4) $C \rightarrow CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow Na_2CO_3$
   5) $CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow CH_3OH \rightarrow CO_2$
   6) $CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa \rightarrow HCOOH \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow NH_2CONH_2$
   7) $Al \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow CH_4 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow$ $\rightarrow NaHCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CO \rightarrow HCOONa$
   8) $Si \rightarrow SiO_2 \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow SiF_4$
   9) $SiO_2 \rightarrow Si \rightarrow Mg_2Si \rightarrow SiH_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow$ $\rightarrow SiO_2 \rightarrow Si$
   10) $Si \rightarrow SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow$ карборунд
   11) $SiCl_4 \rightarrow Si \rightarrow K_2SiO_3 \rightarrow H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow$ стекло
   12) $Na_2SiO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow NaNO_3 \rightarrow HNO_3 \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow$ $\rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O_4 \rightarrow HNO_3$
   13) кремний $\rightarrow$ А $\rightarrow$ Б $\rightarrow$ кремниевая кислота $\rightarrow$ А $\rightarrow$ В $\rightarrow$ тетрафторид кремния
   14) кремний $\rightarrow$ А $\rightarrow$ Б $\rightarrow$ В $\rightarrow$ Г $\rightarrow$ Д $\rightarrow$ тетрафторид кремния
3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) хлорид кальция, гидроксид калия, оксид марганца (IV), карбонат калия, нитрат калия;
   б) аммиак, феррат калия, серная кислота, сульфат калия, гидроксокарбонат меди.

   Допустимо использование водных растворов веществ.
   Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.
4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
5. Даны: оксид кремния, соляная кислота, магний, карбонат натрия. Напишите уравнения четырех возможных химических реакций между этими веществами.
6. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочке химических превращений: простое вещество $\rightarrow$ оксид $\rightarrow$ соль $\rightarrow$ кислота $\rightarrow$ оксид $\rightarrow$ простое вещество, при условии, что все вещества должны содержать кремний.
7. Приведите примеры двух солей различных металлов, растворы которых при взаимодействии с раствором карбоната натрия дают

различные продукты в зависимости от порядка смешивания реагентов. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций в молекулярном и сокращенном ионном виде.

8. Напишите три примера химических реакций, в которых образование SiO_2 происходит без изменения или с изменением степени окисления кремния. Укажите условия протекания, окислитель и восстановитель для каждой реакции.
9. Углекислый газ может получиться в результате: а) окисления сложного вещества А; б) взаимодействия в водном растворе двух солей Б и В. Напишите примеры уравнений соответствующих химических реакций.
10. После прокаливания смеси бериллия и углерода в избытке кислорода масса твердого остатка оказалась равной массе исходной смеси. Определите соотношение молярных концентраций солей в растворе, полученном при растворении всех продуктов сгорания в избытке водного раствора гидроксида натрия.
    Ответ. 1 : 1,25.
11. После прокаливания смеси цинка и карбоната кальция в избытке кислорода масса твердого остатка оказалась в 1,3 раза меньше массы исходной смеси. Определите соотношение количеств веществ в исходной смеси.
    Ответ. 1 : 1,195.
12. К избытку раствора соляной кислоты добавили смесь хлората калия и силиката натрия. После завершения всех реакций массы конечного и исходного растворов оказались равными. Определите соотношение количеств веществ в исходной смеси твердых реагентов.
    Ответ. 1 : 2,057.
13. В раствор гидроксида кальция пропустили некоторое количество углекислого газа. Массы полученного и исходного растворов оказались равными. Определите соотношение количеств веществ солей, находящихся в осадке и в растворе.
    Ответ. 1,56 : 1.
14. Смесь железа и гидрокарбоната лития растворили в избытке концентрированной серной кислоты при нагревании. После завершения реакций масса раствора не изменилась. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
    Ответ. 33,03% и 66,97%.
15. Смесь $KMnO_4$ и Na_2CO_3 растворили в избытке соляной кислоты. После завершения всех реакций масса раствора не изменилась. Определите соотношение количеств веществ и их массовые доли в исходной смеси солей.
    Ответ. 1 : 0,31; 82,4% и 17,6%.
16. К раствору, содержащему 0,2 моль хлорида железа(II), добавили раствор, содержащий 0,3 моль карбоната калия. Определите реакцию среды в полученном растворе. Ответ поясните необходимыми расчетами и уравнениями реакций.
    Ответ. Щелочная среда.
17. 0,4 моль Si растворили в избытке раствора NaOH. В полученном растворе суммарная масса катионов оказалась в 1,313 раза меньше

суммарной массы анионов. Определите количество вещества NaOH в исходном растворе.
Ответ. 1,273 моль.

18. При сжигании смеси силана и фосфина получили смесь твердых продуктов, масса которых в 2 раза больше массы исходной смеси. Определите соотношение веществ в исходной смеси.
Ответ. 3 : 4.
19. Пирит (FeS_2) прокалили в избытке кислорода. Полученное твердое вещество нагревали с избытком угарного газа. Твердый продукт этой реакции растворили при нагревании в концентрированной азотной кислоте. Полученный раствор упарили и остаток прокалили до постоянной массы. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
20. Раствор, полученный при пропускании сернистого газа через бромную воду, нейтрализовали гидроксидом бария. Выпавший осадок отделили, смешали с коксом и прокалили. При обработке продуктов прокаливания соляной кислотой выделяется газ с запахом тухлых яиц. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
21. Гидрокарбонат натрия прокалили. Полученную соль растворили в воде и смешали с раствором бромида алюминия, в результате чего выпал осадок и выделился бесцветный газ. Осадок обработали избытком раствора азотной кислоты, а газ пропустили через раствор силиката калия. Напишите уравнения четырех описанных химических реакций.
22. Алюминий растворили в избытке концентрированного раствора гидроксида натрия. Через полученный раствор пропустили углекислый газ до насыщения. Выпавший студенистый осадок высушили и прокалили с карбонатом калия. При пропускании газообразного продукта реакции через емкость с известковой водой наблюдалось выпадение осадка. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
23. К раствору хлорида железа (III) добавили раствор карбоната натрия. Выпавший бурый осадок отфильтровали и прокалили. Над полученным твердым веществом при нагревании пропустили угарный газ. Газообразный продукт реакции пропустили через раствор силиката натрия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
24. Порошок магния нагрели с избытком кремния. Полученное твердое вещество частично растворилось в соляной кислоте, при этом выделился газ, который пропустили через раствор щелочи. При подкислении образовавшегося раствора соляной кислотой раствор помутнел вследствие образования нерастворимого в воде вещества. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
25. Образец малахита растворили в азотной кислоте. Выделившийся газ пропустили над раскаленным углем. Продукт реакции смешали с хлором и нагрели. Образовавшееся вещество пропустили через раствор гидроксида калия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
26. Смесь перманганата калия и карбоната кальция общей массой 35,8 г растворили в 200 г 36,5%-й соляной кислоты. Объем выделившей-

ся смеси газов составил 10,08 л (н. у.). Рассчитайте массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(HCl) = 13{,}95\%$, $\omega(KCl) = 3{,}56\%$, $\omega(MnCl_2) = 6{,}02\%$, $\omega(CaCl_2) = 10{,}61\%$.

27. Смесь гидрокарбоната и карбоната калия с массовой долей последнего 73,4% может прореагировать с 40 г 14%-го раствора гидроксида калия. Такое же количество исходной смеси обработали избытком раствора серной кислоты. Какой объем (н. у.) газа выделяется при этом?
Ответ. 6,72 л.

28. Смесь гидрокарбоната и карбоната натрия массой 300 г нагревали до постоянной массы, при этом масса остатка оказалась равной 290,7 г. Определите состав исходной смеси (в % по массе).
Ответ. $\omega(NaHCO_3) = 8{,}4\%$, $\omega(Na_2CO_3) = 91{,}6\%$.

29. 500 г насыщенного при 100 °C раствора карбоната натрия охладили до 20 °C. Выпавший осадок смешали с избытком оксида кремния и прокалили. Рассчитайте объем образовавшегося углекислого газа. Растворимость безводной соли при 20 °C составляет 21,5 г/100 г H_2O, а при 100 °C составляет 45,5 г/100 г H_2O.
Ответ. 17 л.

30. Оксид, полученный сжиганием 4,65 г фосфора в избытке кислорода, растворили в 74 мл 10%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,06 г/мл. К полученному раствору добавили 61 г 10%-го раствора силиката натрия. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $\omega(Na_2SO_4) = 4{,}86\%$, $\omega(H_2SO_4) = 2{,}01\%$, $\omega(H_3PO_4) = 10{,}06\%$.

31. Образец магния массой 19,2 г сплавили с 180 г оксида кремния(IV). Полученную смесь растворили в 10%-м растворе гидроксида натрия с плотностью 1,1 г/мл. Определите объем газа, выделившегося при этом, и объем израсходованного раствора щелочи.
Ответ. 17,92 л H_2; 2181,8 мл.

32. Карбид кальция массой 6,4 г растворили в 87 мл 20%-й бромоводородной кислоты ($\rho = 1{,}12$ г/мл). Определите массовую долю бромоводорода в конечном растворе.
Ответ. 3,2%.

33. Смесь тонко измельченных диоксида кремния и магния (взят в небольшом избытке) прокалили. К полученной смеси добавили избыток соляной кислоты, при этом выделилось 2,24 л (н. у.) газа, который оказался тяжелее воздуха, а масса нерастворившегося вещества составила 14 г. Определите массы веществ в исходной смеси.
Ответ. $m(SiO_2) = 36$ г, $m(Mg) = 33{,}6$ г.

34. Смесь, состоящую из 90 г магния и 30 г оксида кремния(IV), прокалили, а затем обработали избытком соляной кислоты. Определите объемы газов (н. у.), выделившихся при этом.
Ответ. $V(H_2) = 39{,}2$ л, $V(SiH_4) = 11{,}2$ л.

35. Смесь, состоящую из Al, Si и Fe, общей массой 20,7 г, обработали раствором KOH при нагревании, в результате чего выделилось 16,8 л (н. у.) газа. При действии на такую же смесь избытка соляной кислоты выделилось 13,44 л (н. у.) газа. Определите состав исходной смеси (в % по массе).
Ответ. 39,13%, 20,29%, 40,58%.

36. Смесь хлороводорода и углекислого газа пропустили через 69,76 г раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 2,5 моль/л и плотностью 1,09 г/мл. В результате был получен раствор с равными молярными концентрациями трех солей. Определите объем исходной смеси газов и массовые доли солей в полученном растворе.
Ответ. 2,688 л; $\omega(NaCl) = 3{,}1\%$, $\omega(Na_2CO_3) = 5{,}67\%$, $\omega(NaHCO_3) = 4{,}50\%$.

37. Смешали 660 г раствора гидрокарбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/л и плотностью 1,12 г/мл и 525 г раствора силиката натрия с концентрацией 0,2 моль/л и плотностью 1,05 г/мл. Полученную смесь упарили и прокалили. Определите массовые доли веществ в остатке после прокаливания.
Ответ. $\omega(Na_2SiO_3) = 43{,}42\%$, $\omega(Na_2CO_3) = 56{,}58\%$.

38. Насыщенный раствор карбоната калия массой 153,15 г разделили на две порции. К первой добавили избыток раствора хлорида бария, при этом выпало 78,8 г осадка. Вторую порцию использовали для нейтрализации 14,6%-го раствора соляной кислоты. Определите массовую долю соли в образовавшемся растворе, если растворимость безводного карбоната калия при этой температуре составляет 117 г/100 г H_2O.
Ответ. $\omega(KCl) = 20{,}95\%$.

39. Газы, полученные нагреванием смеси хлорида и карбоната натрия с избытком концентрированной серной кислоты, растворили в некотором количестве раствора гидроксида калия, в результате чего был получен раствор, содержащий три соли, с одинаковыми массовыми долями в конечном растворе. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(NaCl) = 15{,}4\%$, $\omega(Na_2CO_3) = 84{,}6\%$.

Глава 20

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIA ПОДГРУППЫ

В состав главной подгруппы VIII группы входят элементы: гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn) и оганесон (Og). Атомы этих элементов имеют завершенную структуру внешнего энергетического уровня: $1s^2$ (у гелия) и ns^2np^6 (у остальных элементов), что определяет их химическую устойчивость.

В отличие от других простых газообразных веществ молекулы инертных газов (благородных газов) одноатомны. Реакционная способность и устойчивость соединений благородных газов увеличиваются от гелия к радону, так как с увеличением радиуса атома уменьшается расход энергии, необходимой для его возбуждения, уменьшается энергия ионизации. С увеличением порядкового номера в ряду этих элементов повышаются температуры плавления и кипения.

Все благородные газы содержатся в воздухе. Гелий — второй (после водорода) элемент по распространенности во Вселенной. На Солнце гелий образуется при ядерном «горении» водорода, поэтому содержание гелия во Вселенной постепенно увеличивается. Радон — радиоактивный элемент. Наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада 3,82 дня.

Благородные газы бесцветны, не имеют запаха, вкуса, растворимость в воде увеличивается с ростом атомной массы. Гелий в 7 раз легче воздуха, с трудом сжимается, в жидком состоянии обладает сверхпроводимостью и сверхтекучестью. Все газы обладают электропроводностью.

Гелий извлекают из природного газа, остальные газы выделяют попутно при получении кислорода методом ректификации жидкого воздуха. Радон образуется в природе при радиоактивном распаде изотопов урана ^{238}U и ^{235}U.

Истинные химические соединения получены лишь для криптона, ксенона и радона. Криптон, ксенон, радон способны реагировать со фтором с образованием фторидов разного состава. Наиболее изучены фториды ксенона XeF_2, XeF_4, XeF_6 и XeF_8, которые являются исходными веществами для получения других его соединений:

$$Xe + nF_2 \xrightarrow{t^\circ} XeF_2 \xrightarrow{t^\circ} XeF_4 \xrightarrow{t^\circ} XeF_6 \xrightarrow{t^\circ} XeF_8$$

Фториды ксенона представляют собой бесцветные летучие кристаллические вещества, которые легко гидролизуются:

$$2XeF_2 + 2H_2O \rightarrow 2Xe\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$$

$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$$

При высоких температурах гидролиз тетрафторида ксенона сопровождается диспропорционированием:

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightarrow 2XeO_3 + 4Xe\uparrow + 3O_2\uparrow + 24HF$$

С кислородом инертные газы не взаимодействуют. Кислородные соединения известны лишь для ксенона и получаются при гидролизе фторидов. Ксенон образует два оксида: XeO_3 и XeO_4, которые чрезвычайно неустойчивы и легко взрываются от малейшего сотрясения. Оксид ксенона(VI), XeO_3, — бесцветное взрывоопасное кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде с образованием очень слабой ксеноновой кислоты, не изменяющей окраски индикатора:

$$XeO_3 + H_2O \rightarrow H_2XeO_4$$

В присутствии щелочей образуются соли ксеноновой кислоты. В твердом виде удалось выделить лишь кислые ксенаты щелочных металлов состава $MHXeO_4$, которые при добавлении избытка щелочи диспропорционируют:

$$2NaHXeO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_4XeO_6 + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Действием на ксенаты 100%-й серной кислоты получают высший оксид ксенона:

$$Na_4XeO_6 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Na_2SO_4 + XeO_4\uparrow + 2H_2O$$

Фториды ксенона являются сильными окислителями, превращая серу в гексафторид, а соли марганца — в перманганаты:

$$3XeF_2 + S \rightarrow 3Xe\uparrow + SF_6$$

$$5XeF_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 16KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2KMnO_4 + 10KF + 4KNO_3 + 8H_2O + 5Xe\uparrow$$

Фториды ксенона используются для синтеза высших фторидов переходных металлов:

$$XeF_4 + Pt \rightarrow PtF_4 + Xe\uparrow$$

Инертные газы в настоящее время находят широкое применение. Благодаря тому что гелий очень плохо растворим в крови, его используют как составную часть искусственного воздуха, подаваемого для дыхания водолазам. Замена азота на гелий предотвращает кессонную болезнь (при вдыхании обычного воздуха азот под повышенным давлением растворяется в крови, а затем выделяется из нее в виде пузырьков, закупоривающих мелкие сосуды).

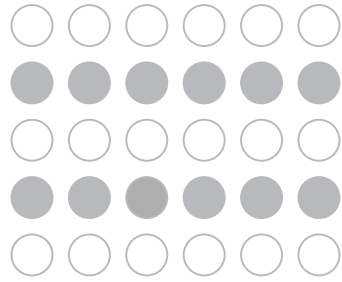
Неон, аргон и ксенон применяют для наполнения газоразрядных трубок, например в светящейся рекламе, сигнальных ламп радиотехнической аппаратуры, индикаторных ламп, в технике низких температур и в лазерах. Радон в медицине используется в физиотерапии (радоновые ванны).

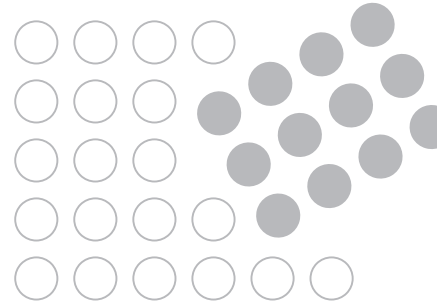
Задачи и упражнения для самостоятельного решения

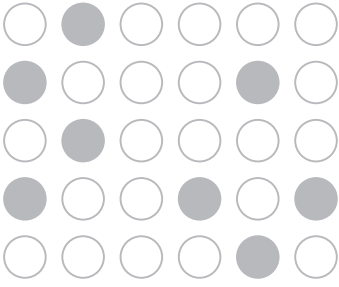
1. В каком молярном соотношении необходимо смешать водород и углекислый газ, чтобы молярная масса полученной смеси стала равной молярной массе гелия?
   Ответ. $n(H_2) : n(CO_2) = 4 : 3$.

2. В каком объемном соотношении необходимо смешать сероводород и углекислый газ, чтобы молярная масса смеси стала равной молярной массе аргона?
   Ответ. $V(H_2S) : V(CO_2) = 2 : 3$.
3. Определите абсолютную плотность ксенона при н. у. и его относительную плотность по водороду и хлору.
   Ответ. ρ(н. у.) = 5,548 г/л, $D_{H_2}(Xe) = 65{,}5$, $D_{Cl_2}(Xe) = 1{,}845$.
4. Допишите приведенные ниже уравнения, уравняйте их методом электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.
   1) $XeO_4 + \ldots + MnSO_4 \to HMnO_4 + XeO_3 + \ldots$
   2) $XeF_2 + HBrO_3 + \ldots \to HBrO_4 + Xe + \ldots$
   3) $Na_4XeO_6 + HCl \to O_2 + XeO_3 + \ldots + \ldots$
   4) $XeO_3 + \ldots + \ldots \to Fe_2(SO_4)_3 + Xe + H_2O$
   5) $XeF_4 + NaOH \to Xe + Na_2H_2XeO_6 + \ldots + \ldots$
5. Масса молекулы некоторого газа равна $5{,}312 \cdot 10^{-26}$ кг. Определите относительную плотность этого газа по гелию.
   Ответ. D_{He}(газа) = 8.
6. Наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn имеет период полураспада 3,8 дня. Какой процент от взятых радиоактивных изотопов не распадется через 19 дней?
   Ответ. 3,125%.
7. Из 1000 радиоактивных изотопов ^{222}Rn через некоторое время не подверглось распаду 125 изотопов. О каком времени идет речь, если период полураспада изотопа равен 3,8 дня.
   Ответ. 11,4 дня.
8. Какую частицу испускает изотоп радия при его превращении в радон? Допишите уравнение ядерной реакции.
   $^{226}_{88}Ra \to {}^{222}_{86}Rn + \ldots$
   Ответ. α-частица.
9. Криптон имеет четыре стабильных изотопа: ^{82}Kr, ^{83}Kr, ^{84}Kr и ^{86}Kr. Рассчитайте их процентное содержание в природе, если изотопы ^{82}Kr и ^{83}Kr содержатся в равных количествах, а содержание в природе ^{84}Kr в 3,35 раза превышает содержание изотопа ^{86}Kr. Относительную атомную массу криптона примите равной 83,80.
   Ответ. ^{82}Kr — 16,84%, ^{83}Kr — 16,84%, ^{84}Kr — 51,14%, ^{86}Kr — 15,26%.

II.2. МЕТАЛЛЫ







Глава 21

ЭЛЕМЕНТЫ IA ПОДГРУППЫ

21.1. Общая характеристика

Литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs) и франций (Fr) — *s*-элементы, входят в состав IA подгруппы Периодической системы химических элементов. Исторически их называют щелочными, так как их гидроксиды являются щелочами. Существование франция было предсказано Д. И. Менделеевым в 1871 г., а открыт он был гораздо позже — в 1939 г. Франций радиоактивен, и его наиболее устойчивый природный изотоп ^{223}Fr имеет период полураспада 22 мин.

Электронная конфигурация внешнего электронного уровня атомов — ns^1. С увеличением порядкового номера элемента увеличивается радиус атомов, закономерно уменьшаются энергия ионизации, относительная электроотрицательность и сродство к электрону, возрастают восстановительные и металлические свойства.

В электрохимическом ряду напряжений металлов все щелочные металлы стоят значительно левее водорода. Расположение лития на левом фланге ряда обусловлено исключительно высокой энергией гидратации, максимальной среди металлов (расчеты показали, что в растворе ион лития окружен 26 молекулами воды). Однако в расплавах по химической активности литий уступает остальным щелочным металлам.

Энергии ионизации щелочных металлов невелики, поэтому при нагревании в пламени металла или его соединения происходит ионизация и пламя окрашивается: в случае лития — в карминно-красный, натрия — желтый, калия — фиолетовый, рубидия — бурокрасный, цезия — фиолетово-красный цвет.

Металлическая связь в щелочных металлах сравнительно слабая вследствие наличия только одного валентного электрона, поэтому они во многом отличаются от других металлов. Они мягкие и легко режутся ножом, хорошо проводят электрический ток, у них низкие температуры плавления и кипения, низкие значения теплоты плавления и испарения и низкие плотности (Li, Na и K легче воды).

В газообразном состоянии щелочные металлы находятся в виде атомов или двухатомных молекул, доля которых уменьшается с ростом температуры (1% Na_2 при 350 °C). Прочность ковалентной связи в молекулах M_2 уменьшается от лития к цезию.

Все металлы имеют серебристо-белый цвет (цезий — золотисто-желтый), металлический блеск, но быстро тускнеют на воздухе, а рубидий и цезий самовоспламеняются.

Щелочные металлы слишком активны, чтобы находиться в природе в свободном состоянии. По этой же причине хранят их в стальных контейнерах без доступа кислорода и влаги, а небольшие

количества — под слоем керосина (масла). В природе наиболее распространены натрий и калий, встречающиеся в виде хлоридов и других солей. Рубидий и цезий относятся к редким и рассеянным элементам, рубидий не образует самостоятельных минералов и сопутствует калию из-за сходства ионных радиусов.

Получение щелочных металлов

Получение щелочных металлов требует высоких энергетических затрат. В промышленности литий и натрий получают электролизом расплава хлоридов в электролизере с диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространства:

$$2NaCl \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na\downarrow_{(\text{катод})} + Cl_2\uparrow_{(\text{анод})}$$

Для получения остальных щелочных металлов этот метод не годится из-за их высокой химической активности при повышенных температурах. Расплавленные щелочные металлы заметно испаряются в вакууме. Летучесть щелочных металлов позволяет восстанавливать их из оксидов и солей менее активными (и менее летучими) металлами, коксом и кремнием.

Калий получают действием паров натрия на расплав хлорида или гидроксида калия. Образующийся при этом сплав металлов разделяют перегонкой:

$$KCl + Na \xrightarrow{t^\circ} NaCl + K\uparrow$$

$$KOH + Na \xrightarrow{t^\circ} NaOH + K\uparrow$$

Рубидий и цезий получают восстановлением их хлоридов кальцием:

$$2RbCl + Ca \xrightarrow{t^\circ} CaCl_2 + 2Rb\uparrow$$

В лаборатории часто используют цирконий, дающий прочный оксид:

$$2Cs_2CO_3 + Zr \xrightarrow{t^\circ} ZrO_2 + 2CO_2\uparrow + 4Cs\uparrow$$

Восстановительные методы известны и для легких металлов:

$$3Na_2O + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 6Na\uparrow + Al_2O_3$$

$$2Li_2O + Si + 2CaO \xrightarrow{t^\circ} 4Li\uparrow + Ca_2SiO_4$$

$$Na_2CO_3 + 2C \xrightarrow{t^\circ} 2Na\uparrow + 3CO\uparrow$$

$$2KF + CaC_2 \xrightarrow{t^\circ} CaF_2 + 2C + 2K\uparrow$$

Химические свойства щелочных металлов

Щелочные металлы в химических реакциях проявляют исключительно восстановительные свойства. В качестве окислителей могут выступать простые вещества — неметаллы, оксиды, кислоты, соли, некоторые органические соединения. Во всех химических реакциях атомы щелочного металла отдают свой единственный валентный электрон, приобретая степень окисления +1:

$$M^0 - e^- \rightarrow M^+$$

Несмотря на общность свойств натрий и, в особенности, литий отличаются от других металлов. Малый размер атома лития и высокая

плотность заряда делают химию лития ближе к химии магния (диагональное сходство в Периодической системе химических элементов). Рубидий и цезий по свойствам близки к калию. При изложении химических свойств далее будет обращено внимание на особенности того или иного металла.

1. Щелочные металлы при нагревании реагируют с водородом, при этом образуются гидриды солеобразной структуры:

$2Na + H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2NaH$

При действии воды или кислот гидриды выделяют водород:

$NaH + H_2O \rightarrow NaOH + H_2\uparrow$

2. С азотом при обычной температуре легко реагирует только литий с образованием нитрида:

$6Li + N_2 \rightarrow 2Li_3N$

Остальные металлы образуют малоустойчивые нитриды при 100–500 °C. При действии воды нитрид лития выделяет аммиак, а при действии кислот образуются соль металла и соль аммония:

$Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3\uparrow$

$Li_3N + 4HCl \rightarrow 3LiCl + NH_4Cl$

3. С углеродом непосредственно взаимодействуют только литий и натрий, образуя карбиды M_2C_2 (ацетилениды):

$2Li + 2C \xrightarrow{t^\circ} Li_2C_2$

Калий, рубидий и цезий подобным образом карбидов не образуют, но при взаимодействии с графитом способны внедряться между его слоями, образуя *соединения включения* переменного состава. Карбиды калия и рубидия можно получить непосредственным взаимодействием металла с ацетиленом.

При гидролизе карбидов щелочных металлов образуется ацетилен:

$Na_2C_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + C_2H_2\uparrow$

4. Все щелочные металлы реагируют с галогенами и серой с образованием галогенидов и сульфидов соответственно:

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$ (горит в атмосфере хлора при обычной температуре)

$2Na + S \xrightarrow{t^\circ} Na_2S$ (при растирании в ступке)

В реакции с серой возможно образование полисульфидов Na_2S_n ($n = 2 \div 5$).

5. Взаимодействие металлов с водой приводит к образованию щелочей, причем энергичность реагирования повышается при переходе от лития к цезию — натрий часто воспламеняется, а остальные металлы реагируют со взрывом:

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

Относительно низкая активность лития в реакции с водой объясняется, помимо всего прочего, его высокими твердостью и температурой плавления по сравнению с другими щелочны-

ми металлами — он медленнее дробится на капли и спокойнее реагирует.

6. С кислотами все щелочные металлы реагируют со взрывом, поэтому такие реакции не имеют практического применения.

7. В жидком аммиаке щелочные металлы растворяются, образуя голубые растворы, и (в отличие от реакции с водой) могут быть выделены снова при испарении аммиака. При пропускании аммиака над расплавленным металлом образуются амиды щелочных металлов:

$2Na + 2NH_{3\,(ж)} \rightarrow 2NaNH_2 + H_2\uparrow$

Эти соединения являются очень сильными основаниями и взаимодействуют с водой, регенерируя аммиак:

$NaNH_2 + H_2O \rightarrow NaOH + NH_3\uparrow$

21.2. Кислородные соединения щелочных металлов

Состав продуктов, образующихся при сгорании щелочных металлов на воздухе или в кислороде, зависит от природы металла.

При окислении лития получают оксид:

$4Li + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Li_2O$

Натрий образует пероксид:

$2Na + O_2 \xrightarrow{t^\circ} Na_2O_2$

Калий, рубидий и цезий образуют супероксиды (надпероксиды):

$K + O_2 \xrightarrow{t^\circ} KO_2$

Все эти вещества имеют ионную кристаллическую решетку. Пероксиды содержат диамагнитный ион $[O_2]^{2-}$, супероксиды — парамагнитный $[O_2]^-$.

Оксиды состава M_2O можно получить косвенными путями из азидов, пероксидов и нитратов соответствующих металлов:

$5NaN_3 + NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 3Na_2O + 8N_2\uparrow$

$Na_2O_2 + 2Na \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2O$

$10K + 2KNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 6K_2O + N_2\uparrow$

Удобным способом получения оксида натрия является сплавление гидроксида натрия с металлом:

$2NaOH + 2Na \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2O + H_2\uparrow$

Цвет оксидов меняется от бесцветного (Li_2O, Na_2O) к желтому (K_2O, Rb_2O) и оранжевому (Cs_2O).

Для всех щелочных металлов получены озониды MO_3, в состав которых входит парамагнитный ион $[O_3]^-$:

$K + O_3 \rightarrow KO_3$

$4KOH + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + 2H_2O + O_2\uparrow$

$KO_2 + O_3 \rightarrow KO_3 + O_2\uparrow$

Озониды — оранжево-красные кристаллические вещества, чрезвычайно взрывоопасные и неустойчивые.

Химические свойства кислородных соединений щелочных металлов

1. Оксиды щелочных металлов являются основ́ными оксидами и при взаимодействии с водой образуют щелочи:

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

Они проявляют все свойства основ́ных оксидов: взаимодействуют с кислотными и амфотерными оксидами и кислотами с образованием солей:

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$

$K_2O + SO_3 \rightarrow K_2SO_4$

$Na_2O + Al_2O_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2$

$K_2O + 2HCl \rightarrow 2KCl + H_2O$

2. Пероксиды, супероксиды и озониды при нагревании разлагаются до оксида с выделением кислорода:

$2M_2O_{2\,(тв)} \xrightarrow{t^\circ} 2M_2O_{(тв)} + O_2\uparrow$

3. При взаимодействии пероксидов и супероксидов с углекислым газом происходит выделение кислорода, что используют для регенерации воздуха в изолированных помещениях:

$4KO_2 + 2CO_2 \rightarrow 2K_2CO_3 + 3O_2\uparrow$

4. В присутствии воды пероксиды, супероксиды и озониды разлагаются:

$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2$

$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2MOH + H_2O_2 + O_2\uparrow$

$4MO_3 + 2H_2O \rightarrow 4MOH + 5O_2\uparrow$

21.3. Гидроксиды щелочных металлов

Гидроксиды щелочных металлов — соединения ионного строения. Это бесцветные гигроскопичные вещества, легко расплывающиеся на воздухе в результате поглощения паров воды (кроме LiOH) и постепенно превращающиеся в карбонаты, взаимодействуя с атмосферным CO_2.

Растворение гидроксидов в воде сопровождается выделением большого количества тепла из-за высокой энергии гидратации. Все щелочи образуют гидраты, часть из которых выделены в твердом виде.

Получение гидроксидов щелочных металлов

В промышленности гидроксид натрия (едкий натр, каустическая сода) получают электролизом водного раствора хлорида натрия:

$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2NaOH + Cl_2\uparrow + H_2\uparrow$

В лабораторных условиях его можно получить, используя соду и гашеную известь:

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow$

Гидроксиды рубидия и цезия можно получать обменными реакциями из их солей:

$Rb_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2RbOH + BaSO_4\downarrow$

Гидроксиды натрия, калия, цезия и рубидия термически устойчивы, плавятся без разложения. Гидроксид лития при температуре выше 600 °C разлагается:

$2LiOH \xrightarrow{t^\circ} Li_2O + H_2O\uparrow$

Химические свойства гидроксидов щелочных металлов

1. Гидроксиды щелочных металлов — сильные основания (щелочи), полностью диссоциируют в воде:
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

2. Водные растворы щелочей растворяют некоторые металлы, имеющие амфотерные гидроксиды, с образованием комплексных солей:
$2NaOH + Zn + 2H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$

3. Взаимодействуют со многими неметаллами:

$2NaOH + Cl_2 \xrightarrow{\text{холодный раствор}} NaCl + NaClO + H_2O$

$6NaOH + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$

$2NaOH + Si + H_2O \rightarrow Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$

(Приведена упрощенная схема, так как образующиеся силикаты имеют более сложное строение.)

$P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow PH_3\uparrow + 3NaH_2PO_2$ (гипофосфит натрия)

$3S + 6KOH_{(конц.)} \rightarrow 2K_2S + K_2SO_3 + 3H_2O$

4. Щелочи реагируют с кислотными оксидами:

$2NaOH_{(изб.)} + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

$NaOH + CO_{2\,(изб.)} \rightarrow NaHCO_3$

5. Реагируют с амфотерными оксидами и гидроксидами:

$2KOH + Al_2O_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2KAlO_2 + H_2O\uparrow$

$2NaOH + Al_2O_3 + 3H_2O \xrightarrow{\text{в растворе}} 2Na[Al(OH)_4]$

$NaOH + Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{в растворе}} Na[Al(OH)_4]$

$KOH + Al(OH)_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} KAlO_2 + 2H_2O\uparrow$

6. Реагируют с кислотами:
$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

7. Реагируют с солями:

$CuSO_4 + 2KOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + K_2SO_4$

$NH_4Cl + NaOH \xrightarrow{t^\circ} NH_3\uparrow + H_2O + NaCl$

$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$

8. Растворы щелочей реагируют с большим числом органических соединений (галогенопроизводными, сложными эфирами, жирами, кислотами):

$C_2H_5Br + KOH_{(водн.\ р\text{-}р)} \rightarrow C_2H_5OH + KBr$

$C_2H_5Br + KOH_{(спирт.\ р\text{-}р)} \xrightarrow{t^\circ} CH_2 = CH_2 + KBr + H_2O$

$CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$

21.4. Соли щелочных металлов

Практически все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Растворимость соединений щелочных металлов, содержащих малые анионы, например F^- и OH^-, при переходе от Li к Cs возрастает, а содержащих большие анионы, например SO_4^{2-}, уменьшается. Малорастворимы в воде LiF, NaF, CsI, Li_2CO_3, $KClO_4$, а также некоторые другие соли. Небольшую растворимость имеет $NaHCO_3$. Свойства солей подробно рассмотрены в главах, посвященных соответствующим кислотам. В этом разделе основное внимание будет уделено лишь термической устойчивости солей и получению карбоната и гидрокарбоната натрия, имеющих большое практическое значение.

Галогениды щелочных металлов термически устойчивы. Их температуры плавления закономерно уменьшаются от соединений натрия к соединениям цезия и от фторидов к иодидам.

Нитраты щелочных металлов (кроме нитрата лития) разлагаются при нагревании до нитрита и кислорода:

$2NaNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$

Нитрат лития разлагается по схеме

$4LiNO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Li_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Карбонаты (кроме карбоната лития) термически устойчивы. Карбонат натрия получают в процессе Сольве, состоящем из двух этапов:

$NaCl_{(р\text{-}р)} + CO_{2\,(г)} + NH_{3\,(г)} + H_2O_{(ж)} \rightarrow NaHCO_{3\,(тв)}\downarrow + NH_4Cl_{(тв)}$

$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$

При кристаллизации карбоната натрия из раствора образуется десятиводный кристаллогидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (кристаллическая сода), который выветривается до моногидрата $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ (термонатрит, природное соединение). При нагревании до 100 °C образуется кальцинированная (безводная) сода.

Карбонат лития разлагается на оксид и углекислый газ:

$Li_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} Li_2O + CO_2\uparrow$

Сульфат натрия также кристаллизуется в виде кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Соли щелочных металлов с сильными кислотами не гидролизуются. Гидролиз солей слабых кислот проходит по аниону, среда их растворов — щелочная:

$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $NaH + \ldots \to NaOH + \ldots$
   2) $NaOH + \ldots + \ldots \to Na_2[Zn(OH)_4] + \ldots$
   3) $Cl_2 + \ldots \xrightarrow{\text{холодный раствор}} NaCl + \ldots + \ldots$
   4) $NaOH + \ldots \xrightarrow{\text{холодный раствор}} 5NaCl + \ldots + \ldots$
   5) $Si + \ldots + H_2O \to Na_2SiO_3 + \ldots$
   6) $P_4 + \ldots + \ldots \to PH_3 + \ldots$
   7) $KOH + O_3 \to KO_3 + \ldots + \ldots$
   8) $S + \ldots \to K_2S + \ldots + \ldots$
   9) $Si + NaOH + \ldots \to \ldots + \ldots$
   10) $KO_2 + CO_2 \to K_2CO_3 + \ldots$
2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $Na \to NaH \to NaOH \to Na_3PO_4 \to Na_2HPO_4 \to NaH_2PO_4 \to NaCl \to Na$
   2) $Na \to Na_2O_2 \to Na_2O \to Na_2CO_3 \to NaHCO_3 \to Na_2CO_3 \to NaOH \to \to Na_2SO_4 \to NaBr$
   3) $Na \to NaOH \to NaHCO_3 \to Na_2CO_3 \to Na_2SiO_3 \to Na_2CO_3 \to Na_3PO_4 \to \to Na_2HPO_4 \to NaH_2PO_4$
   4) $NaNO_3 \to NaNO_2 \to NaCl \to NaOH \to Na_2SO_3 \to NaHSO_3 \to Na_2SO_4 \to \to NaOH \to Na_2SO_4 \to Na_2S \to NaHS \to NaCl$
   5) $Na_2O_2 \to Na_2CO_3 \to NaHCO_3 \to Na_2SO_4 \to NaHSO_4 \to NaCl \to \to Na_2SO_4 \to NaNO_3 \to NaHSO_4 \to Na_2SO_4 \to Na_2S$
3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) гидрид натрия, гидрофосфат натрия, нитрат серебра, серная кислота, хлорид цинка;
   б) оксид углерода(IV), гидросульфид натрия, пероксид натрия, карбонат калия, сульфат меди.

   Допустимо использование водных растворов веществ.
   Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.
4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению осадка. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
5. Каждое из четырех веществ (гидроксид натрия, гидроксид цинка, гидрокарбонат натрия и гидросульфат натрия) может взаимодействовать с тремя остальными. Приведите уравнения соответствующих химических реакций и укажите условия их протекания.
6. Как соотносятся между собой объемы газа, выделившегося при растворении образца сплава лития с кальцием в уксусной кислоте, и азота, необходимого для реакции с образцом такого же сплава вдвое большей массы?
   Ответ. $V(H_2) : V(N_2) = 3 : 2$.
7. Вещество, полученное на катоде при электролизе расплава хлорида натрия, сожгли в кислороде. Полученный продукт последователь-

но обработали сернистым газом и раствором гидроксида бария. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

8. Продукт взаимодействия лития и азота обработали водой. Выделившийся газ смешали с избытком кислорода и при нагревании пропустили над платиновым катализатором; образовавшаяся при этом газовая смесь имела бурый цвет. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
9. Газообразный продукт взаимодействия сухой поваренной соли с концентрированной серной кислотой ввели в реакцию с раствором перманганата калия. Выделившийся газ пропустили через раствор сульфида натрия. Выпавший осадок желтого цвета растворяется в концентрированном растворе гидроксида натрия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
10. Две соли окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Одна из них не имеет окраски, и если ее нагреть с концентрированной серной кислотой, то выделится бурый газ, а в жидком остатке растворится медь. При добавлении к раствору второй соли раствора серной кислоты желтая окраска раствора изменяется на оранжевую, а при нейтрализации полученного раствора щелочью восстанавливается первоначальный цвет. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. Неизвестный металл сожгли в кислороде. Продукт реакции, взаимодействуя с углекислым газом, образует два вещества: твердое, которое реагирует с раствором соляной кислоты с выделением углекислого газа, и газообразное простое вещество, поддерживающее горение. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Водный раствор белого кристаллического вещества A имеет щелочную реакцию среды. При взаимодействии вещества A с избытком соляной кислоты выделяется газ B, который тяжелее воздуха, и образуется вещество C, окрашивающее пламя в желтый цвет. При действии избытка раствора гидроксида кальция на водный раствор вещества A выпадает осадок D и образуется вещество E. Водный раствор E окрашивает лакмус в синий цвет. Вещество E образуется также при электролизе водного раствора вещества C. При прокаливании вещества D образуется газ B в том же количестве, что и при взаимодействии вещества A с соляной кислотой. Определите вещество A и напишите уравнения всех соответствующих химических реакций.
Ответ. Na_2CO_3.
13. В продуктах реакции газа с раствором гидроксида калия обнаружили две соли. Какие два газа могли дать такой результат? Напишите соответствующие уравнения реакций, уравняйте их методом электронного баланса.
Ответ. Cl_2, NO_2.
14. Раствор KOH разделили на три равные части, к каждой из которых добавили различные количества раствора азотной кислоты. Молярные концентрации нитрата калия в полученных двух растворах оказались одинаковыми. В третьем случае среда раствора была нейтральной. Сравните молярные концентрации соли в трех растворах и перечислите ионы, находящиеся в каждом из этих растворов. Поясните свой ответ.
Ответ. $c_1(K^+, NO_3^-, OH^-) = c_2(K^+, NO_3^+, H^+) < c_3(K^+, NO_3^-)$.

15. Равные объемы растворов NaOH и NH_3 содержат равное количество катионов. Сопоставьте объемы растворов HCl одинаковой концентрации, необходимые для полной нейтрализации этих растворов. Обоснуйте свой ответ.
Ответ. $V_1(HCl) < V_2(HCl)$.
16. Определите реакцию среды (нейтральная, кислая или щелочная), если 0,1 моль гидроксида калия добавить к водному раствору, содержащему 0,1 моль: а) уксусной кислоты; б) серной кислоты; в) соляной кислоты. Ответ поясните.
Ответ. а) щелочная, б) кислая, в) нейтральная.
17. В растворе, приготовленном из трех солей, взятых в равных количествах, суммарная массовая доля катионов калия и цезия меньше, чем суммарная массовая доля хлорид- и иодид-ионов. Назовите соли, взятые для приготовления раствора. Поясните свой ответ.
Ответ. KI, KCl, CsI.
18. В результате реакции сплава натрия с калием массой 2,02 г с избытком спирта выделилось 0,672 л (н. у.) водорода. Определите состав исходного сплава (в % по массе).
Ответ. 22,77% и 77,23%.
19. Какой объем водорода выделится при растворении в 100 г воды такого количества калия, чтобы полученный раствор массой 20 г мог нейтрализовать 18,05 мл 40%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,36 г/мл?
Ответ. 18,06 л.
20. При взаимодействии некоторого количества гидрида металла(I) со 100 г воды образовался раствор с массовой долей растворенного вещества 2,38%. Масса конечного раствора оказалась на 0,2 г меньше суммы масс воды и исходного гидрида. Определите формулу исходного гидрида металла.
Ответ. LiH.
21. При взаимодействии 200 г раствора, содержащего гидроксид натрия и карбонат натрия, с 5%-м раствором серной кислоты массой 490 г образовалась средняя соль, а исходные вещества прореагировали полностью. Определите массовую долю гидроксида натрия в исходном растворе, если сумма массовых долей веществ в исходном растворе равна 11,34%.
Ответ. 6%.
22. Вычислите массу ионов Na^+, содержащихся в 500 мл раствора сульфата натрия с массовой долей 8% и плотностью 1,07 г/мл.
Ответ. 13,86 г.
23. При обработке 9,5 г смеси гидридов натрия и калия водой выделилось 7 л (н. у.) водорода. Определите массовые доли гидридов натрия и калия в исходной смеси.
Ответ. 47,37%, 52,63%.
24. К 288 г 5%-го раствора сульфата меди добавили 3,45 г натрия. Определите массовые доли веществ в растворе после отделения осадка.
Ответ. $\omega(Na_2SO_4) = 3{,}75\%$, $\omega(CuSO_4) = 0{,}85\%$.
25. В 100 г 20%-го раствора гидроксида натрия пропустили при нагревании 5,6 л хлора (н. у.). Реакционную смесь упарили и прокалили. Определите массовые доли веществ в конечном остатке.
Ответ. $\omega(NaClO_4) = 23{,}03\%$, $\omega(NaCl) = 76{,}97\%$.

26. При электролизе 900 г 3%-го раствора нитрата натрия на аноде выделилось 89,6 л (н. у.) кислорода. Определите массовую долю нитрата натрия в растворе после окончания электролиза.
Ответ. 3,57%.
27. После электролиза 200 г 2%-го водного раствора NaOH массовая доля гидроксида натрия увеличилась на 0,44%. Определите количества веществ, выделившихся на катоде и аноде.
Ответ. 2 моль H_2, 1 моль O_2.
28. В 50 мл воды растворили 9,95 г кристаллогидрата соли, состоящей из трех элементов, два из которых являются металлами. К полученному раствору добавили 80,3 мл раствора карбоната натрия с молярной концентрацией соли 0,934 моль/л и плотностью 1,1 г/мл. В результате выпало 6,2 г гидроксида металла(III), в котором массовая доля кислорода как элемента составляет 19,35%, и остался раствор, содержащий только хлорид и гидрокарбонат натрия с массовыми долями 4,117 и 4,434% соответственно. Определите формулу кристаллогидрата.
Ответ. $NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$.

Глава 22

ЭЛЕМЕНТЫ IIA ПОДГРУППЫ

22.1. Общая характеристика

Металлы II группы главной подгруппы Периодической системы бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra) являются *s*-элементами. Последний радиоактивен, период полураспада изотопа ^{226}Ra — 1620 лет. Элементы Ca, Sr, Ba и Ra относят к щелочноземельным металлам, так как и они сами, и их оксиды, называемые ранее «землями», при взаимодействии с водой образуют щелочи.

Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня — ns^2. Все эти металлы являются сильными восстановителями и в соединениях проявляют единственную степень окисления — +2. Изменение свойств по группе следует общим закономерностям: с увеличением порядкового номера увеличивается радиус атома, уменьшаются энергия ионизации, относительная электроотрицательность и сродство к электрону, увеличиваются восстановительные и металлические свойства.

В свободном виде элементы IIA подгруппы — типичные металлы: имеют серебристо-белый или серый цвет, обладают высокими тепло- и электропроводностью. Щелочноземельные металлы, подобно щелочным металлам, на воздухе быстро покрываются оксидной пленкой и тускнеют. Бериллий и магний долго сохраняют металлический блеск и при комнатной температуре устойчивы к действию кислорода и воды. Наличие прочной оксидной пленки на поверхности магния обуславливает химическую инертность этого металла в обычных условиях. С одной стороны, магний похож на щелочноземельные металлы, с другой — на бериллий.

Металлическая связь в щелочноземельных металлах существенно прочнее, чем в щелочных, что проявляется в их большей плотности, твердости и более высоких температурах плавления. Бериллий отличается от остальных металлов своей подгруппы высокой твердостью и малой пластичностью, по своему химическому поведению он во многом похож на алюминий (проявление диагонального сходства в таблице Менделеева).

В атомных спектрах щелочноземельных металлов присутствуют интенсивные линии в видимой области, поэтому они и их соединения окрашивают пламя: Ca — в кирпично-красный, Sr — в малиновый, Ba — в яблочно-зеленый цвета.

Из элементов IIA группы в природе широко распространены магний и кальций; стронций и барий встречаются в 100 раз реже. Основные минералы — галогениды, сульфаты и карбонаты.

Получение щелочноземельных металлов

Из металлов II подгруппы больше всего производится магния. Прокаливанием доломита получают смесь оксидов магния и кальция, которую затем восстанавливают феррокремнием:

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + MgO + 2CO_2\uparrow$$

$$2CaO + 2MgO + FeSi \xrightarrow{t^\circ} 2Mg\uparrow + Ca_2SiO_4 + Fe$$

В промышленности все щелочноземельные металлы получают электролизом расплавленных хлоридов, к которым могут добавляться другие соли для снижения температуры плавления (в случае кальция — фторид):

$$CaCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Ca\downarrow_{(\text{катод})} + Cl_2\uparrow_{(\text{анод})}$$

Кальций можно получить также алюмотермическим методом:

$$2Al + 4CaO \xrightarrow{t^\circ} 3Ca + Ca(AlO_2)_2 \text{ (или } CaO \cdot Al_2O_3)$$

Бериллий получают восстановлением его фторида магнием:

$$BeF_2 + Mg \xrightarrow{t^\circ} Be + MgF_2$$

или по приведенной выше схеме электролизом расплава хлорида, к которому добавляют хлорид натрия.

Химические свойства щелочноземельных металлов

Элементы IIA подгруппы хорошо реагируют со всеми неметаллами.

1. Они сгорают на воздухе, образуя оксиды и пероксиды:

   $$2Ca + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CaO$$

   $$Ba + O_2 \xrightarrow{t^\circ} BaO_2$$

   Магний горит ослепительно-белым пламенем.
2. При нагревании в атмосфере водорода щелочноземельные металлы образуют солеподобные гидриды MH_2, легко взаимодействующие с водой:

   $$Ca + H_2 \xrightarrow{t^\circ} CaH_2$$

   $$CaH_2 + 2H_2O \to Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

   Магний вступает в реакцию с водородом только при высоком давлении, при этом образуется полимерный гидрид $(MgH_2)_n$. Полимерное строение имеет и получающийся косвенным путем гидрид бериллия.
3. С галогенами металлы образуют галогениды:

   $Ca + Cl_2 \to CaCl_2$ (с йодом реакция идет во влажной среде)
4. При нагревании с углеродом щелочноземельные металлы и магний образуют карбиды состава MC_2, которые реагируют с водой с образованием ацетилена:

   $$Ca + 2C \xrightarrow{t^\circ} CaC_2$$

   $$CaC_2 + 2H_2O \to Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$$

   Бериллий образует карбид Be_2C, гидролизующийся с выделением метана:

   $$Be_2C + 4H_2O \to 2Be(OH)_2 + CH_4\uparrow$$

5. С серой и фосфором металлы образуют сульфиды и фосфиды:

$Ca + S \xrightarrow{t^\circ} CaS$

$3Ca + 2P \xrightarrow{t^\circ} Ca_3P_2$

Гидролиз фосфида является удобным способом получения фосфина:

$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3\uparrow$

6. При нагревании с азотом все металлы (кроме бериллия) образуют нитриды:

$3Ca + N_2 \xrightarrow{t^\circ} Ca_3N_2$

7. Щелочноземельные металлы энергично реагируют с водой, бериллий не реагирует с водой или водяным паром даже при температуре красного каления, магний реагирует с водяным паром при нагревании:

$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2\uparrow$

$Mg + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$

8. Взаимодействие металлов IIA подгруппы с кислотами приводит к образованию солей:

$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$

Магний не реагирует с плавиковой кислотой из-за низкой растворимости MgF_2. Концентрированная азотная кислота пассивирует бериллий. При взаимодействии магния с азотной кислотой в зависимости от ее концентрации возможно образование небольшого количества водорода и различных продуктов восстановления азота — от NH_4NO_3 до NO.

9. При взаимодействии с аммиаком магний образует нитрид, а кальций — гидрид:

$3Mg + 2NH_{3\,(г)} \rightarrow Mg_3N_2 + 3H_2\uparrow$

$3Ca + 2NH_{3\,(г)} \rightarrow 3CaH_2 + N_2\uparrow$

10. При горении магниевой ленты в атмосфере оксида углерода(IV) происходит образование углерода:

$2Mg + CO_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + C$

11. Бериллий, подобно алюминию, растворяется в растворах щелочей с выделением водорода, но при нагревании:

$Be + 2NaOH + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$

22.2. Оксиды металлов IIA подгруппы

Оксиды металлов IIA подгруппы — кристаллические вещества белого цвета, термически устойчивые. Оксид бериллия проявляет амфотерные свойства, остальные — типичные основные оксиды. Оксид кальция называют негашеной известью.

Как упоминалось выше, эти оксиды можно получить непосредственным взаимодействием металлов с кислородом.

Для той же цели можно использовать разложение гидроксидов, сульфитов, карбонатов или нитратов соответствующих металлов:

$Be(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} BeO + H_2O\uparrow$

$MgSO_3 \xrightarrow{t^\circ} MgO + SO_2\uparrow$

$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} CaO + CO_2\uparrow$

$2Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} 2MgO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$

Для всех элементов, кроме бериллия, известны и пероксиды. Пероксиды магния и щелочноземельных металлов образуются в виде гидратов при взаимодействии холодного раствора пероксида водорода с соответствующим оксидом или гидроксидом:

$Ba(OH)_2 + H_2O_2 + 6H_2O \rightarrow BaO_2 \cdot 8H_2O\downarrow$

При попытке обезвоживания эти соединения разлагаются.

Пероксиды стронция и бария получают также нагреванием оксидов в кислороде:

$2BaO + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2BaO_2$

При очень высоких температурах эти пероксиды разлагаются на оксид и кислород.

При взаимодействии пероксидов с кислотами образуется H_2O_2. Все пероксиды являются сильными окислителями.

Химические свойства оксидов металлов IIA подгруппы

1. Взаимодействие оксидов щелочноземельных металлов с водой проходит с выделением большого количества тепла:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ (гашеная известь)

Оксиды магния и бериллия в воде не растворяются и с ней не взаимодействуют.

2. Реакции с кислотными и амфотерными оксидами, с кислотами приводят к образованию солей:

$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$

$CaO + ZnO \xrightarrow{\text{сплавление}} CaZnO_2$

$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$

3. Оксид бериллия растворяется в щелочах с образованием гидроксокомплексов, а при сплавлении со щелочами или с карбонатами щелочных металлов образует метабериллаты:

$BeO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$

$BeO + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2BeO_2 + H_2O$

22.3. Гидроксиды металлов IIA подгруппы

Осно́вные свойства гидроксидов металлов главной подгруппы II группы возрастают с увеличением порядкового номера элемента: гидроксид бериллия проявляет амфотерные свойства, гидроксид магния является основанием средней силы, остальные гидроксиды — сильные основания. В такой же зависимости от порядкового номера находятся

растворимость гидроксидов и их термическая устойчивость. Гидроксиды бериллия и магния нерастворимы в воде. Гидроксид кальция малорастворим, гидроксиды стронция и бария хорошо растворимы в воде. При нагревании гидроксиды бериллия, магния и кальция разлагаются на оксид и воду, гидроксиды стронция и бария плавятся без разложения.

Получение гидроксидов металлов IIA подгруппы

1. Растворимые гидроксиды можно получить взаимодействием оксидов с водой или электролизом водных растворов галогенидов:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

$CaCl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Ca(OH)_2 + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$

2. Нерастворимые гидроксиды можно получить осаждением из растворов солей щелочами:

$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

Гидроксид бериллия получают осаждением из растворов его солей аммиаком, так как с сильными основаниями реакция может идти дальше с образованием гидроксокомплекса:

$BeCl_2 + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$

$BeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Be(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$

Химические свойства гидроксидов металлов IIA подгруппы

Гидроксид бериллия, $Be(OH)_2$, — белое аморфное или кристаллическое вещество, разлагается при нагревании, не растворяется в воде, не реагирует с гидратом аммиака, проявляет амфотерные свойства, реагируя с разбавленными кислотами с образованием солей бериллия, со щелочами в растворе и при сплавлении с образованием гидроксокомплексов и метабериллатов соответственно:

$Be(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BeSO_4 + 2H_2O$

$Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$

$Be(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_2BeO_2 + 2H_2O$

Гидроксид магния, $Mg(OH)_2$, — порошок белого цвета, в воде растворяется незначительно, разлагается при нагревании, проявляет основные свойства. Из насыщенных растворов солей аммония вытесняет аммиак:

$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$

Гидроксид кальция, $Ca(OH)_2$, — порошок белого цвета, раствор в воде называется известковой водой, а взвесь — известковым молоком. Проявляет все свойства, характерные для щелочей:

1. Взаимодействие с неметаллами:

$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow Ca(ClO)Cl + H_2O$

$Ca(ClO)Cl$, или $CaOCl_2$, — хлорная известь (смешанная соль хлорноватистой и соляной кислот).

2. Взаимодействие с кислотными оксидами:

$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

Образование $CaCO_3$ приводит к помутнению раствора, поэтому данная реакция используется для обнаружения углекислого газа или ионов Ca^{2+} в растворе. Осадок $CaCO_3$ растворяется при пропускании избытка CO_2:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Полученный гидрокарбонат существует только в растворе и разлагается при его кипячении на исходные вещества.

3. Взаимодействие с кислотами:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

4. Взаимодействие с солями:

$$Ca(OH)_2 + CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + CaCl_2$$

$$Ca(OH)_2 + 2NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} 2NH_3\uparrow + 2H_2O + CaCl_2$$

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3\downarrow + 2H_2O$$

5. При термическом разложении гидроксидов бериллия, кальция и магния образуются оксид и вода:

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaO + H_2O\uparrow$$

22.4. Соли металлов IIA подгруппы. Жесткость воды

Большинство солей бериллия с сильными кислотами кристаллизуются из растворов в виде кристаллогидратов, содержащих ион $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. При попытке выделить их в безводном состоянии они разлагаются:

$$[Be(H_2O)_4]Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} BeO + 3H_2O\uparrow + 2HCl\uparrow$$

Безводные соли бериллия обычно получают в неводных средах, например, для хлорида бериллия используют реакцию оксида с тетрахлорметаном:

$$2BeO + CCl_4 \xrightarrow{t^\circ} 2BeCl_2 + CO_2\uparrow$$

При нейтрализации гидроксида бериллия слабыми кислотами образуются осно́вные соли.

Склонность солей к гидролизу уменьшается при переходе от бериллия к магнию, соли щелочноземельных металлов с сильными кислотами не гидролизуются.

Растворимость сульфатов уменьшается вниз по группе, термическая устойчивость при этом возрастает. Малорастворимый сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гипса. Природный гипс частично обезвоживается при нагревании до 100 °C, превращаясь в алебастр:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$$

Алебастр при дальнейшем прокаливании образует безводный сульфат $CaSO_4$ (ангидрит), который при сильном обжиге дает CaO.

Важное значение имеют карбонаты металлов IIA подгруппы. При добавлении к раствору хлорида бериллия раствора карбоната аммония выпадает осадок осно́вной соли:

$$2BeCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow (BeOH)_2CO_3\downarrow + 4NH_4Cl + CO_2\uparrow$$

При действии соды на растворимые соли магния образуется гидроксокарбонат, который используется в медицине под названием белой магнезии:

$$2MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \xrightarrow{t^\circ} (MgOH)_2CO_3\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$$

Наличие в природной воде растворимых солей кальция и магния обусловливает ее ***жесткость***. Различают временную и постоянную жесткость воды.

Временная (карбонатная) жесткость обусловлена присутствием в воде гидрокарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$. Постоянная (некарбонатная) жесткость характеризуется присутствием в воде хлоридов и сульфатов кальция и магния. Общая жесткость определяется суммой карбонатной и некарбонатной жесткости. Постоянное употребление жесткой воды может привести к отложению солей в организме человека и возникновению мочекаменной болезни.

Карбонатная жесткость устраняется длительным кипячением:

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$2Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} (MgOH)_2CO_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

Для устранения некарбонатной жесткости используют химические реагенты. Раньше к воде добавляли соду или фосфат натрия:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MgCO_3\downarrow + Na_2SO_4$$

Теперь для решения этой проблемы используют катионообменные смолы.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.

   1) $CaH_2 + \ldots \rightarrow Ca(OH)_2 + \ldots$
   2) $Mg_{(тв)} + NH_{3\,(г)} \rightarrow \ldots + 3H_2$
   3) $Ca_{(тв)} + NH_{3\,(г)} \rightarrow \ldots + N_2$
   4) $Cl_2 + Ca(OH)_2 \xrightarrow{\text{холодный раствор}} \ldots + \ldots$
   5) $Mg(NO_3)_2 \xrightarrow{t^\circ} MgO + \ldots + \ldots$
   6) $Ca + HNO_{3\,(очень\ разб.)} \rightarrow Ca(NO_3)_2 + \ldots + \ldots$
   7) $Mg + H_2SO_{4\,(ср.\ конц.)} \rightarrow MgSO_4 + \ldots + \ldots$
   8) $Ca + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Ca(NO_3)_2 + \ldots + \ldots$
   9) $Mg + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow MgSO_4 + \ldots + \ldots$
   10) $Ca + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow Ca(NO_3)_2 + \ldots + \ldots$

2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):

   1) $CaCl_2 \rightarrow Ca \rightarrow CaC_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaO \rightarrow Ca$
   2) $CaS \rightarrow CaBr_2 \rightarrow Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow CaSO_4 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2$
   3) $CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow$ $\rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow CaO$

4) $CaSO_4 \to CaCO_3 \to CaSiO_3 \to CaCl_2 \to Ca(NO_3)_2 \to CaSO_4 \to$
$\to Ca_3(PO_4)_2 \to CaSO_4 \to CaS \to CaO \to CaC_2 \to CaCl_2 \to$
$\to Ca_3(PO_4)_2 \to Ca(H_2PO_4)_2 \to Ca_3(PO_4)_2 \to CaSiO_3$
5) $CaCl_2 \to Ca(OH)_2 \to CaSO_4 \to CaS \to Ca_3(PO_4)_2 \to CaCl_2 \to$
$\to Ca \to CaH_2 \to Ca(OH)_2$
6) $Ca \to Ca(NO_3)_2 \to CaO \to CaSO_4 \to CaCO_3 \to CaSiO_3 \to CaCl_2 \to$
$\to Ca(NO_3)_2 \to CaSO_4 \to CaS$

3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) гидроксид кальция, нитрат калия, хлор, дигидрофосфат натрия, хлорид аммония;
   б) сульфат бария, нитрат аммония, углерод, соляная кислота, нитрат серебра.

   Допустимо использование водных растворов веществ.
   Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.
4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению газа. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
5. Равные объемы растворов HNO_3 и HNO_2 содержат одинаковое число молей анионов. Сопоставьте объемы растворов $Ba(OH)_2$ одной и той же концентрации, необходимые для полной нейтрализации этих растворов. Обоснуйте свой ответ.
   Ответ. $V[Ba(OH)_2]_1 < V[Ba(OH)_2]_2$.
6. Каждое из четырех веществ (гидроксид бария, гидроксид цинка, гидрокарбонат натрия и гидросульфат натрия) может взаимодействовать с тремя остальными. Приведите уравнения соответствующих химических реакций и укажите условия их протекания.
7. Как соотносятся объемы газа, выделившегося при растворении образца сплава лития с магнием в уксусной кислоте, и азота, необходимого для взаимодействия с таким же образцом сплава?
   Ответ. $V(H_2) : V(N_2) = 2 : 3$.
8. Смесь карбонатов натрия и бария и карбонат неизвестного металла массой, равной массе данной смеси, обработали избытком соляной кислоты, при этом выделились одинаковые объемы газа. Назовите металлы I и II групп Периодической системы, которые могли бы дать подобный результат.
   Ответ. K, Cu, Sr.
9. При растворении образца сплава кальция с алюминием в водном растворе щелочи выделяется 1 моль газа (н. у.). Определите количества сероводорода и оксида азота(I), которые образуются при взаимодействии таких же образцов сплава вдвое большей массы соответственно с серной и азотной кислотами. Напишите уравнения химических реакций, укажите концентрации кислот.
   Ответ. $n(H_2S) = 0{,}5$ моль, $n(N_2O) = 0{,}5$ моль.
10. К нерастворимой в воде соли белого цвета, которая встречается в природе в виде широко используемого в строительстве и архитектуре минерала, добавили раствор соляной кислоты. В результате соль растворилась и выделился газ, при пропускании которого через известковую воду выпал осадок белого цвета; этот осадок растворил-

ся при дальнейшем пропускании газа. При кипячении полученного раствора снова наблюдалось выпадение осадка. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

11. Магниевую стружку нагрели в атмосфере азота. Продукт реакции последовательно обработали кипящей водой, растворами серной кислоты и нитрата бария. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

12. Через раствор, полученный при гашении извести, пропустили газ, который образуется при получении негашеной извести из известняка; в результате выпал белый осадок. При действии уксусной кислоты на этот осадок выделяется тот же газ, который образуется при прокаливании карбоната кальция. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

13. Через баритовую воду пропускали углекислый газ до насыщения. В полученный раствор добавили гидроксид бария, продукт отделили и растворили в ортофосфорной кислоте. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

14. Рассчитайте массу раствора гидроксида кальция с массовой долей 0,37%, которую следует добавить к 486 г раствора гидрокарбоната кальция с массовой долей 10% для полного осаждения средней соли.
Ответ. 6 кг.

15. Рассчитайте массу сульфата бария, образующегося при сливании 200 г 15%-го раствора сульфата натрия и 200 г 15%-го раствора хлорида бария.
Ответ. 33,6 г.

16. К 20 г раствора гидрокарбоната натрия ($\omega = 6{,}30\%$) добавили 50 г раствора гидроксида бария ($\omega = 3{,}42\%$). Вычислите массы веществ в растворе после реакции.
Ответ. $m(NaOH) = 0{,}2$ г; $m(Na_2CO_3) = 0{,}53$ г.

17. Рассчитайте массу воды, которая может вступить в химическое взаимодействие с 35 г смеси кальция, оксида кальция и карбида кальция с молярным соотношением 1 : 3 : 4 соответственно.
Ответ. 17,64 г.

18. Газовая смесь, образовавшаяся при прокаливании смеси карбоната кальция и нитрата меди, имеет относительную плотность по водороду 21,65. Определите массовые доли веществ в остатке после прокаливания.
Ответ. $\omega(CaO) = 20\%$; $\omega(CuO) = 80\%$.

19. При нагревании образца карбоната кальция часть вещества разложилась, при этом выделилось 4,48 л (н. у.) углекислого газа. Масса твердого остатка составила 41,2 г. Этот остаток растворили в избытке раствора соляной кислоты массой 465,5 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.
Ответ. $\omega(CaCl_2) = 11{,}25\%$.

20. Навеску смеси оксида магния и оксида алюминия разделили на две равные части. Для полного растворения первой части потребовалось 125 г 19,6%-й серной кислоты. Ко второй части добавили 0,5 М раствор гидроксида натрия, смесь растворилась частично, при этом было израсходовано 200 мл щелочи. Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.
Ответ. $\omega(MgO) = 44\%$, $\omega(Al_2O_3) = 56\%$.

21. При взаимодействии 83,5 г смеси неизвестного металла IIA подгруппы Периодической системы и его карбоната с соляной кислотой выделилось 11,2 л газов (н. у.). После сжигания полученной смеси газов и конденсации водяного пара объем оставшегося газа составил 5,6 л (н. у.). Назовите неизвестный металл и рассчитайте его массовую долю в исходной смеси.
Ответ. Ba; $\omega(Ba) = 41\%$.
22. При разложении 8 г нитрата аммония образовалась вода и выделился оксид азота(I). Такое же количество оксида азота(I) получается при растворении 16 г неизвестного металла в 60%-м растворе азотной кислоты ($\rho = 1{,}37$ г/мл) с образованием соли $M(NO_3)_2$. Назовите металл и рассчитайте объем израсходованной азотной кислоты. Какую соль и в каком количестве можно получить, если исходную навеску металла обработать водой и в образовавшийся раствор пропустить избыток углекислого газа?
Ответ. Ca; $V(HNO_3) = 76{,}64$ мл; $Ca(HCO_3)_2$; $n = 0{,}4$ моль.
23. Раствор, содержащий 66,6 г хлорида кальция, смешали с раствором, содержащим 32,8 г ортофосфата натрия. Определите массу выпавшего осадка и массы веществ, оставшихся в растворе.
Ответ. $m(Ca_3(PO_4)_2) = 31$ г, $m(CaCl_2) = 33{,}3$ г, $m(NaCl) = 35{,}1$ г.
24. При растворении 5,1 г сплава магния с алюминием в 50,72 мл 36,5%-й (по массе) соляной кислоты с плотностью 1,183 г/мл выделилось 5,6 л газа. Образовавшийся раствор обработали 78,13 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 26% и плотностью 1,28 г/мл. Определите массовые доли веществ в растворе после удаления выпавшего осадка. (Растворимостью гидроксида магния в воде пренебречь.)
Ответ. $\omega(NaCl) = 22{,}66\%$, $\omega(Na[Al(OH)_4]) = 3{,}81\%$.
25. Избыток кальция обработали некоторым количеством соляной кислоты с плотностью 1,05 г/мл. Определите массовую долю хлороводорода в исходной кислоте, если известно, что объем выделившегося водорода в 620 раз больше объема израсходованной кислоты.
Ответ. 10,07%.
26. Даны три вещества: магний, карбид кальция, карбонат кальция. Смесь двух из них обработали таким объемом соляной кислоты с массовой долей хлороводорода 10%, в котором содержание хлороводорода в 2,5 раза превышает общее количество веществ в смеси. Определите массовые доли веществ в полученном растворе, если известно, что при действии такого же количества соляной кислоты на образец третьего вещества, масса которого равна 9,6 г и равна массе смеси, выделился такой же объем газа.
Ответ. $\omega(MgCl_2) = 4{,}72\%$, $\omega(CaCl_2) = 6{,}14\%$, $\omega(HCl) = 1{,}92\%$.
27. Рассчитайте массу хлорида кальция, который выпадет в осадок при охлаждении 400 г насыщенного при 30 °C раствора от 30 °C до 0 °C, если коэффициенты растворимости при этих температурах равны соответственно 102 г/100 г H_2O и 59,5 г/100 г H_2O. Определите массовые доли соли в насыщенных растворах при этих температурах.
Ответ. 84,2 г, $\omega(CaCl_2)_{30\,^\circ C} = 50{,}5\%$, $\omega(CaCl_2)_{0\,^\circ C} = 37{,}3\%$.

Глава 23

ЭЛЕМЕНТЫ IIIA ПОДГРУППЫ

23.1. Общая характеристика

Элементы III группы главной подгруппы: бор (B), алюминий (Al), галлий (Ga), индий (In), таллий (Tl) и нихоний (Nh) — имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня ns^2np^1. Они граничат с блоком *s*-элементов, и в них преобладают металлические свойства, несколько ослабленные из-за появления валентного *p*-электрона. С увеличением заряда ядра и атомного радиуса по группе сверху вниз уменьшается энергия ионизации, усиливаются восстановительная способность и металлические свойства.

За исключением бора, все элементы IIIA подгруппы — металлы, способные образовывать и ионные, и ковалентные соединения. При потере *s*- и *p*-электронов они превращаются в трехзарядные катионы. Кроме этого, они могут образовывать соединения, в которых валентность атома равна четырем, за счет незаполненной (вакантной) орбитали на внешнем энергетическом уровне, способной участвовать в образовании связи по донорно-акцепторному механизму.

Химический характер оксидов и гидроксидов меняется от кислотных до основных: B_2O_3 и $B(OH)_3$ проявляют кислотные свойства, Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$ — амфотерные соединения с преобладанием основных свойств, для Tl_2O_3 и $Tl(OH)_3$ характерны основные свойства.

Галлий, индий и таллий относятся к числу редких элементов, в то время как алюминий является самым распространенным металлом в природе, по содержанию в земной коре он занимает третье место среди всех элементов, уступая лишь кислороду и кремнию.

23.2. Бор

Бор — бесцветное, серое или красное кристаллическое либо темное аморфное вещество. Известно более 10 аллотропных модификаций бора. Это чрезвычайно твердое вещество, уступающее лишь алмазу, нитриду и карбиду бора. Отличается хрупкостью и обладает полупроводниковыми свойствами.

Получение бора

1. Металлотермический способ (чаще магнием или натрием):

$$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{t^\circ} 3MgO + 2B$$

$$KBF_4 + 3Na \xrightarrow{t^\circ} 3NaF + KF + B$$

2. Термическое разложение паров бромида бора на раскаленной (1000–1200 °C) вольфрамовой проволоке в присутствии водорода (метод ван Аркеля):

$$2BBr_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2B + 6HBr$$

Химические свойства бора

По многим физическим и химическим свойствам бор напоминает кремний (проявление диагонального сходства в таблице Менделеева).

1. При нагревании он реагирует с галогенами (со фтором при комнатной температуре), азотом, фосфором, углеродом и кислородом:
   $2B + 3F_2 \rightarrow 2BF_3$
   $2B + N_2 \xrightarrow{t^\circ} 2BN$
   $B + P \xrightarrow{t^\circ} BP$
   $4B + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2B_2O_3$
2. При взаимодействии бора с металлами образуются разнообразные бориды, в которых бор формально проявляет отрицательные степени окисления:
   $3Ca + 2B \xrightarrow{t^\circ} Ca_3B_2$
3. С водородом бор непосредственно не реагирует. В продуктах реакции борида с соляной кислотой образуется хлорид магния:
   $Mg_3B_2 + 6HCl \rightarrow 3MgCl_2 + B_2H_6\uparrow$ (чаще пишут упрощенное BH_3)
4. При сильном нагревании бор проявляет восстановительные свойства, например выделяя кремний и фосфор из их оксидов:
   $3SiO_2 + 4B \xrightarrow{t^\circ} 3Si + 2B_2O_3$
   $3P_2O_5 + 10B \xrightarrow{t^\circ} 5B_2O_3 + 6P$
5. Кипящая концентрированная щелочь на бор не действует, но при сплавлении в присутствии окислителей реакция возможна:
   $4B + 4NaOH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 4NaBO_2 + 2H_2O$
6. В горячей азотной и серной кислотах бор растворяется с образованием борной кислоты:
   $B + 3HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} H_3BO_3 + 3NO_2\uparrow$
   $2B + 3H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 2H_3BO_3 + 3SO_2\uparrow$

23.2.1. Оксид бора

Оксид бора, B_2O_3, — вещество белого цвета, с низкой температурой плавления, гигроскопично, типичный кислотный оксид. Может быть аморфным или кристаллическим.

Оксид бора можно получить либо непосредственным взаимодействием бора с кислородом (при 600 °C), либо обезвоживанием борной кислоты:

$4B + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2B_2O_3$

$2H_3BO_3 \xrightarrow{t^\circ} B_2O_3 + 3H_2O$

Аморфный оксид бора реагирует с водой с образованием борной (ортоборной) кислоты (а точнее — смеси борных кислот), с растворами щелочей, концентрированной фтороводородной кислотой, восстанавливается металлами:

$B_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$

$2B_2O_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + H_2O$

$B_2O_3 + 8HF_{(конц.)} \rightarrow 2H[BF_4] + 3H_2O$

$B_2O_3 + 3Mg \xrightarrow{t^\circ} 3MgO + 2B$

23.2.2. Борные кислоты и соли борных кислот

Ортоборная кислота, H_3BO_3, — бесцветное кристаллическое вещество без запаха. Она растворима в горячей воде, проявляет очень слабые кислотные свойства. Ее кислотные свойства обусловлены не отщеплением протона, а присоединением гидроксид-иона, который она отнимает у воды:

$B(OH)_3 + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H^+$

Присоединение OH^- происходит за счет электронной пары кислорода и свободной *p*-орбитали бора. Образующиеся тетрагидроксоборат-ионы $[B(OH)_4]^-$ могут конденсироваться в растворе в одну частицу, например в тетраборат-ион $B_4O_7^{2-}$.

Борная кислота легко вытесняется из растворов солей большинством других кислот. Соли ее, называемые боратами, обычно являются производными различных полиборных кислот, чаще всего тетраборной ($H_2B_4O_7$).

Химические свойства борной кислоты

1. При нагревании ортоборная кислота переходит в метаборную, метаборная — в тетраборную, в конце концов образуется борный ангидрид:

   $H_3BO_3 \xrightarrow{t^\circ} HBO_2 + H_2O$

   $4HBO_2 \xrightarrow{t^\circ} H_2B_4O_7 + H_2O$

   $H_2B_4O_7 \xrightarrow{t^\circ} 2B_2O_3 + H_2O$

2. Борная кислота реагирует со щелочами с образованием тетраборатов с разным содержанием воды, выделяющихся из раствора в виде кристаллогидратов, например:

   $4H_3BO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2B_4O_7 + 7H_2O$

   Декагидрат тетрабората натрия, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура́), находит широкое применение в промышленности.

3. При взаимодействии тетраборатов с кислотами выделяется борная кислота:

   $Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$

4. Борная кислота при нагревании растворяет оксиды металлов:

   $4H_3BO_3 + CaO \xrightarrow{t^\circ} CaB_4O_7 + 6H_2O$

5. Со спиртами в присутствии концентрированной серной кислоты борная кислота образует эфиры, которые при поджигании горят ярко-зеленым пламенем:

   $H_3BO_3 + 3CH_3OH \rightarrow 3H_2O + B(OCH_3)_3$

   Это качественная реакция на борную кислоту и ее соли.

23.3. Алюминий

Алюминий — металл серебристо-белого цвета, пластичный, устойчивый к коррозии из-за наличия быстрообразующейся оксидной пленки, защищающей его от взаимодействия с окружающей средой. Алюминий обладает хорошей электро- и теплопроводностью, однако может использоваться и как теплоизолятор, так как хорошо отражает инфракрасные лучи.

Получение алюминия

В промышленности алюминий получают электролизом раствора Al_2O_3 в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). Эта смесь плавится при более низкой температуре, чем сам оксид:

$$2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Al\downarrow + 3O_2\uparrow$$

Сырьем является боксит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$). Для электролиза используют графитовые электроды.

При высокой температуре оксид алюминия диссоциирует:

$$Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$$

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al \text{ (на катоде)}$$

$$2AlO_3^{3-} - 6e^- \rightarrow Al_2O_3 + 3O \text{ (на аноде)}$$

Графитовый электрод сгорает:

$$C + 2O \rightarrow CO_2$$

Химические свойства алюминия

1. Алюминий непосредственно реагирует со многими неметаллами:

$$4Al + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Al_2O_3$$

$$2Al + 3Cl_2 \rightarrow 2AlCl_3 \text{ (реакция с йодом катализируется водой)}$$

$$2Al + 3S \xrightarrow{t^\circ} Al_2S_3$$

$$2Al + N_2 \xrightarrow{t^\circ} 2AlN$$

$$4Al + 3C \xrightarrow{t^\circ} Al_4C_3$$

Карбид алюминия при гидролизе выделяет метан:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$$

2. При удалении оксидной пленки (амальгамированный *)) алюминий взаимодействует с водой:

$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$$

3. Реагирует с кислотами с выделением водорода:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

В концентрированных растворах серной и азотной кислот алюминий в обычных условиях не растворяется (пассивируется, увеличивая толщину оксидной пленки).

С менее концентрированными растворами при нагревании реакция идет, причем в зависимости от концентрации кислот образуются различные продукты их восстановления:

$$Al + 6HNO_{3\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} Al(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

*) Амальгамы — сплавы металлов с ртутью.

$8Al + 30HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$
$10Al + 36HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow 10Al(NO_3)_3 + 3N_2\uparrow + 18H_2O$
$8Al + 30HNO_{3\,(сильно\ разб.)} \rightarrow 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$

$2Al + 6H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Al_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$
$2Al + 4H_2SO_{4\,(ср.\ конц.)} \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 4S\downarrow + 4H_2O$
$4Al + 9H_2SO_{4\,(менее\ конц.)} \rightarrow 2Al_2(SO_4)_3 + 3H_2S\uparrow + 6H_2O$
$2Al + 3H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$

4. Алюминий реагирует при нагревании с твердыми щелочами и растворяется в их растворах:

$2Al + 6NaOH \xrightarrow{t^\circ} 2Na_3AlO_3 + 3H_2\uparrow$
$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$

Полученный раствор содержит ионы $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, обычно записываемые как $[Al(OH)_4]^-$.

5. Являясь сильным восстановителем, алюминий вытесняет большинство металлов из их оксидов:

$8Al + 3Fe_3O_4 \xrightarrow{t^\circ} 4Al_2O_3 + 9Fe$ (алюминотермический способ получения металлов)

23.3.1. Оксиды и гидроксиды алюминия

Известны различные формы оксида и гидроксида алюминия, некоторые из них существуют в природе как минералы.

Корунд Al_2O_3 — белое тугоплавкое кристаллическое вещество атомного строения с температурой плавления 2050 °C, по твердости близкое к алмазу, химически инертное. Корунд не взаимодействует с растворами кислот и щелочей и может быть растворен лишь в расплавленной щелочи. Его получают термическим разложением гидроксида алюминия при 1000 °C:

$2Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3H_2O$

При осторожном прокаливании $Al(OH)_3$ при температуре ниже 400 °C образуется более химически активная аморфная форма Al_2O_3, проявляющая свойства амфотерного оксида:

$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$
$Al_2O_3 + Na_2O \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2$
$Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$
$Al_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4]$
$Al_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} 2NaAlO_2 + H_2O$

Гидроксид алюминия можно получить действием щелочей на растворимые соли алюминия, однако $Al(OH)_3$ является амфотерным гидроксидом и растворяется в избытке сильного основания:

$Al(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$
$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$

Со слабыми основаниями гидроксид алюминия не реагирует, поэтому для получения $Al(OH)_3$ обычно используют водный раствор аммиака:

$$AlCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

Кристаллический $Al(OH)_3$ можно получить пропусканием CO_2 через раствор алюмината натрия:

$$Na[Al(OH)_4] + CO_2 \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$$

23.3.2. Соли алюминия

Алюминий образует два ряда солей: соли, в состав которых он входит в виде катиона, и соли, в которых он входит в состав кислотного остатка (алюминаты). Все образуемые им средние соли в водных растворах сильно гидролизуются.

Соли, образованные катионом Al^{3+} и анионами сильных кислот, гидролизуются по катиону, обусловливая кислую среду их растворов. Многие соли алюминия со слабыми кислотами не могут существовать в водном растворе вследствие полного необратимого их гидролиза:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

Метаалюминаты в водных растворах сильно гидролизуются, так как они образованы слабой метаалюминиевой кислотой. Среда их растворов — щелочная:

$$AlO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3\downarrow + OH^-$$

Растворы гидроксоалюминатов также имеют щелочную среду, поскольку они могут существовать только в этих средах, а при доведении реакции среды до нейтральной происходит выпадение гидроксида алюминия.

При выпаривании смесей соли алюминия с другой солью возможно образование двойных солей, которые кристаллизуются в виде кристаллогидратов. Кристаллогидраты двойных солей часто называют квасцами: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюмокалиевые квасцы, $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюмонатриевые квасцы. В водных растворах эти соединения полностью ионизируются.

23.3.3. Гидрид алюминия

Это полимерное соединение состава $(AlH_3)_n$, по строению схожее с гидридом бора. В органическом синтезе применяются комплексные гидриды алюминия, которые являются сильными восстановителями:

$$4LiH + AlCl_3 \rightarrow 3LiCl + Li[AlH_4]$$ (тетрагидроалюминат лития, или алюмогидрид лития)

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $Al + NaOH \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots$
   2) $SiO_2 + B \xrightarrow{t^\circ} Si + \ldots$

3) $Al + \ldots + H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4] + \ldots$

4) $Al(NO_3)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + \ldots + \ldots$

5) $Al + HNO_{3\,(\text{сильно разб.})} \rightarrow Al(NO_3)_3 + \ldots + \ldots$

6) $Al + H_2SO_{4\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} Al_2(SO_4)_3 + \ldots + \ldots$

7) $Al + HNO_{3\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} Al(NO_3)_3 + \ldots + \ldots$

8) $Al + H_2SO_{4\,(\text{ср. конц.})} \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + \ldots + \ldots$

9) $Al + HNO_{3\,(\text{разб.})} \rightarrow Al(NO_3)_3 + \ldots + \ldots$

10) $Al + \ldots \rightarrow \ldots + N_2 + \ldots$

11) $B + HNO_{3\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} H_3BO_3 + \ldots$

12) $B + H_2SO_{4\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + SO_2$

13) $B + NaOH + \ldots \xrightarrow{t^\circ} NaBO_2 + \ldots$

2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):

1) $Al \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow KAlO_2 \rightarrow K[Al(OH)_4] \rightarrow$
$\rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3$

2) $Al \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow$
$\rightarrow Al \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3$

3) $Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al \rightarrow Al_2S_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow$
$\rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow HNO_3$

4) $Al \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Na[Al(OH)_4] \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow$
$\rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(NO_3)_3 \rightarrow HNO_3$

3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:

а) гидроксид калия, нитрат калия, алюминий, дигидрофосфат натрия, хлорид алюминия;

б) карбид алюминия, нитрат аммония, алюминий, серная кислота, нитрат серебра.

Допустимо использование водных растворов веществ.
Запишите уравнения этих реакций. Составьте электронный баланс, укажите окислитель и восстановитель.

4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выпадению осадка. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.

5. Напишите уравнения реакций, соответствующих цепочек химических превращений:

простое вещество $\rightarrow$ соль $\rightarrow$ оксид $\rightarrow$ соль $\rightarrow$ основание $\rightarrow$ оксид,

при условии, что все вещества содержат один и тот же элемент — алюминий.

6. В раствор, полученный при взаимодействии алюминия с разбавленной серной кислотой, по каплям добавляли раствор гидроксида натрия до прекращения образования белого осадка. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Полученное вещество сплавили с карбонатом натрия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

7. Нитрат алюминия прокалили, продукт реакции смешали с кальцинированной содой и нагрели до плавления. Образовавшееся вещество растворили в азотной кислоте и полученный раствор нейтрализовали раствором аммиака, при этом наблюдали выпадение осадка. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
8. К раствору карбоната натрия добавили раствор хлорида алюминия, выделившееся вещество отделили и внесли в раствор гидроксида натрия. В образовавшийся раствор по каплям прибавляли раствор соляной кислоты до прекращения образования осадка, который отделили и прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
9. Вещество, которое образуется при электролизе раствора боксита в расплавленном криолите, растворяется как в растворе соляной кислоты, так и в растворе щелочи с выделением одного и того же газа. При смешивании полученных растворов образуется объемный осадок белого цвета. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
10. Напишите по два примера уравнений реакций в молекулярном и ионном виде с участием хлорида алюминия, в которых реализуется: а) один признак необратимости химических процессов; б) сразу два признака необратимости.
11. Напишите в молекулярной и в сокращенной ионной форме три варианта протекания химической реакции при сливании растворов бромида алюминия и сульфида калия в зависимости от условий проведения и соотношения реагентов.
12. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при растворении сульфида алюминия в соляной кислоте, добавлении в полученный раствор избытка гидроксида калия, пропускании в полученную реакционную смесь углекислого газа до насыщения, выпаривании и прокаливании сухого остатка.
13. В пяти пробирках находятся водные растворы гидроксида калия, хлорида бария, серной кислоты, сульфата аммония, нитрата алюминия. Не используя никаких других веществ, определите, в какой пробирке находится каждый из этих растворов.
14. Предложите способ разделения сухой смеси, состоящей из оксида кремния, хлорида магния, карбоната кальция и хлорида алюминия, на отдельные компоненты. Приведите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Определите молярное соотношение атомов металла и кислорода в оксиде металла, если известно, что теплота сгорания металла до этого оксида вдвое меньше теплоты образования этого оксида, а на восстановление оксида до металла требуется в три раза большее количество оксида углерода(II).
    Ответ. $n(\text{M}) : n(\text{O}) = 2 : 3$.
16. Объемы газов, полученных при растворении образцов сплава цинка с алюминием равной массы в растворе KOH и серной кислоте неизвестной концентрации, соотносятся как 1 : 1. Какие газы могут образоваться в этих реакциях и какова концентрация серной кислоты в приведенных примерах?
    Ответ. H_2, если $H_2SO_{4\,(\text{разб.})}$; SO_2, если $H_2SO_{4\,(\text{конц.})}$.

17. При электролизе расплава оксида алюминия в криолите на инертном аноде выделилось 100,8 л (н.у.) газа. Определите массу металла, образовавшегося на катоде.
Ответ. 81 г.
18. При растворении 10,2 г сплава магния с алюминием в 101,4 мл раствора соляной кислоты ($\omega = 36{,}5\%$, $\rho = 1{,}183$ г/мл) выделилось 11,2 л (н. у.) газа. Полученный раствор обработали 156,2 мл раствора гидроксида натрия ($\omega = 26{,}0\%$, $\rho = 1{,}28$ г/мл). Определите массовые доли веществ в фильтрате после удаления выпавшего осадка.
Ответ. $\omega(NaCl) = 22{,}66\%$, $\omega(Na[Al(OH)_4]) = 3{,}81\%$.
19. Для растворения 2,94 г сплава магния с алюминием использовали 78,95 мл 19,6%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,14 г/мл, взятой в избытке. Избыток кислоты вступил в реакцию с 28,6 мл раствора гидрокарбоната калия с молярной концентрацией 1,4 моль/л, что привело к образованию средней соли. Рассчитайте массовые доли металлов в сплаве и объем газа (н. у.), выделившегося при растворении сплава.
Ответ. $\omega(Mg) = 8{,}16\%$, $\omega(Al) = 91{,}84\%$; $V = 3{,}584$ л.
20. При обработке 50 г смеси серебра, алюминия и оксида магния избытком раствора концентрированной азотной кислоты образовалось 4,48 л газа (н. у.). При взаимодействии той же массы исходной смеси с избытком гидроксида натрия выделилось 6,72 л газа (н. у.). Рассчитайте массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(Ag) = 43{,}2\%$, $\omega(Al) = 10{,}8\%$, $\omega(MgO) = 46\%$.
21. Смесь алюминия с Fe_3O_4 прокалили без доступа воздуха. Полученную реакционную массу растворили в щелочи, при этом выделилось 13,44 л газа (н. у.). При растворении такого же количества реакционной массы в соляной кислоте выделилось 53,76 л газа (н. у.). Определите количественный состав исходной смеси.
Ответ. $n(Al) = 2$ моль, $n(Fe_3O_4) = 0{,}6$ моль.
22. К раствору, содержащему сульфат алюминия массой 6,84 г, в избытке добавили раствор сульфида натрия. Вычислите массу выпавшего осадка.
Ответ. 3,12 г.
23. Раствор хлорида алюминия объемом 77,4 мл с массовой долей 15% и плотностью 1,15 г/мл смешали с 430 мл раствора гидрокарбоната натрия с массовой долей 8% и плотностью 1,099 г/мл, после чего реакционную смесь упарили и прокалили. Определите массовые доли веществ в остатке после сплавления.
Ответ. $\omega(NaAlO_2) = 28{,}87\%$, $\omega(Na_2CO_3) = 9{,}33\%$, $\omega(NaCl) = 61{,}80\%$.
24. Сплав меди с алюминием массой 20 г обработали при комнатной температуре концентрированной азотной кислотой. При электролизе образовавшегося раствора на аноде выделилось 2,8 л газа (электролиз проводили до начала выделения газа на катоде). Определите массовые доли металлов в сплаве и объем газа (н. у.), выделившегося при обработке сплава азотной кислотой.
Ответ. $\omega(Cu) = 80\%$, $\omega(Al) = 20\%$; $V(NO_2) = 11{,}2$ л.

Глава 24
d-ЭЛЕМЕНТЫ

24.1. Общая характеристика

В периодах с 4-го по 7-й атомы, следующие за *s*-элементом, получают добавочный электрон на *d*-подуровень. *d*-Элементы объединяются в подгруппы IIIB–VIIIB, в каждой — четыре элемента.

Все *d*-элементы являются металлами. Металлический характер этих элементов объясняется наличием свободных валентных орбиталей: у них не заполнен электронами валентный *p*-подуровень и, как правило, частично заполнен *d*-подуровень.

Большинство *d*-элементов могут иметь переменные степени окисления. Почти для всех характерна степень окисления +2. В ряду *d*-элементов одного периода высшая возможная степень окисления возрастает от подгруппы IIIB до подгруппы VIIIB. Часто она соответствует номеру группы.

В 4-м периоде с атома железа начинается заполнение *d*-орбиталей вторыми электронами. Благодаря увеличению заряда ядра электронная структура стабилизируется, и возникающие электронные пары на *d*-подуровне, как правило, уже не являются валентными. С этим связано понижение высших степеней окисления при переходе от железа к меди. Аналогичная тенденция наблюдается в каждом периоде.

Восстановительные свойства *d*-элементов в пределах группы ослабевают сверху вниз. *d*-Орбитали участвуют в образовании ковалентных связей в гибридизации с орбиталями *s*- и *p*-подуровней. Этим обусловлено образование *d*-элементами большого числа комплексных соединений с различными лигандами. Как правило, устойчивость комплексных соединений возрастает по периоду слева направо, например от скандия к цинку. Особенно характерны комплексные соединения для хрома(III), железа(II), железа(III), кобальта(II), никеля(II), меди(I), меди(II), цинка(II).

Из *d*-элементов в природе наиболее распространено железо, которое занимает четвертое место в земной коре. К широко распространенным элементам относятся также титан и марганец. Малоактивные *d*-элементы (золото, платиновые металлы, серебро) встречаются в природе в самородном состоянии. Остальные образуют различные природные соединения с кислородом, серой и другими неметаллами.

24.2. Титан

Титан ($[Ar]3d^2 4s^2$) по содержанию в земной коре стоит на втором месте среди *d*-элементов после железа. Основная титаносодержащая руда — рутил, TiO_2.

Для получении титана в промышленности диоксид титана превращают в хлорид, который восстанавливают в атмосфере аргона магнием:

$$TiO_2 + C + 2Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} TiCl_4 + CO_2\uparrow$$

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{t^\circ} Ti + 2MgCl_2$$

При обычной температуре титан не реагирует с водой, кислородом и водными растворами солей. При нагревании он вступает во взаимодействие со многими неметаллами. Для титана известны три- и тетрагалогениды $TiCl_3$ и $TiCl_4$, карбид TiC, нитрид TiN и сульфид TiS_2.

Титан очень устойчив по отношению к кислотам. При нагревании титана с концентрированной соляной кислотой образуется раствор фиолетового цвета:

$$2Ti + 6HCl \to 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$$

Под действием 50%-й серной кислоты титан образует смесь двух сульфатов: $TiSO_4$ и $Ti_2(SO_4)_3$. Оксид титана(IV) амфотерен. При нагревании титана с расплавленной щелочью в атмосфере кислорода образуется титанат:

$$3Ti + 6KOH + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 3K_2TiO_3 + 3H_2O$$

В растворах соединения Ti(III) легко окисляются до Ti(IV). Из-за высокого заряда и малого радиуса ионы Ti^{4+} не способны существовать в водных растворах, поэтому образуются не средние соли, а оксо- или гидроксопроизводные. В водных растворах солей титана(IV) наиболее устойчив катион титанила TiO^{2+}:

$$5Ti_2(SO_4)_3 + 2KMnO_4 + 2H_2O \to 10TiOSO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 2H_2SO_4$$

Титан часто использует свои *d*-орбитали для образования химических связей, например образует комплексные фториды в реакции с плавиковой кислотой:

$$2Ti + 12HF \to 2H_3[TiF_6] + 3H_2\uparrow$$

24.3. Хром

У атомов хрома наблюдается проскок одного *s*-электрона на *d*-подуровень: $[Ar]3d^54s^1$. Хром — белый блестящий металл, очень твердый и тугоплавкий. Он устойчив к коррозии, на воздухе покрывается оксидной пленкой. Природное соединение хрома — $Fe(CrO_2)_2$, или $FeO \cdot Cr_2O_3$ (хромистый железняк).

Для хрома наиболее характерна степень окисления +3. Соединения хрома(II) являются сильными восстановителями, мгновенно окисляющимися кислородом воздуха. Напротив, соединения хрома(VI) проявляют сильные окислительные свойства.

Получение хрома

Получают хром восстановлением из оксида алюминием или углем:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 2Cr$$

$$FeO \cdot Cr_2O_3 + 4C \xrightarrow{t^\circ} Fe + 2Cr + 4CO\uparrow$$

Химические свойства хрома

1. При нагревании с неметаллами (кислородом, галогенами, серой) образуются соединения хрома(III), с азотом и углеродом — нитриды и карбиды переменного состава:

$4Cr + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Cr_2O_3$

$2Cr + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CrCl_3$

$2Cr + 3S \xrightarrow{t^\circ} Cr_2S_3$

2. При температуре красного каления хром вытесняет водород из воды:

$2Cr_{(раскал.)} + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow$

3. В реакциях с разбавленной соляной или серной кислотами в отсутствие кислорода возможно образование солей хрома(II), растворы которого окрашены в голубой цвет:

$Cr + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2\uparrow$

$Cr + H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow CrSO_4 + H_2\uparrow$

На воздухе голубая окраска вследствие быстрого окисления сменяется на зеленую, характерную для ионов хрома +3:

$4CrCl_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CrCl_3 + 2H_2O$

$2Cr + 3H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$ (на воздухе)

Концентрированная H_2SO_4, концентрированная и разбавленная HNO_3 и «царская водка» (смесь концентрированных HNO_3 и HCl в соотношении 3 : 1) при обычной температуре пассивируют хром, однако при нагревании реакция идет с образованием солей Cr(III):

$2Cr + 6H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Cr_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$

$Cr + 6HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Cr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$

Соединения хрома(II)

Оксид и гидроксид хрома(II), CrO и $Cr(OH)_2$, проявляют основные свойства, не растворяются в воде. CrO — черный порошок, в мелкодисперсном состоянии легко возгорающийся на воздухе. Сильный восстановитель, устойчив только в инертной атмосфере. Кислородом воздуха CrO легко окисляется до Cr_2O_3:

$4CrO + O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$

В отсутствие окислителей образует с кислотами соли хрома(II):

$CrO + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + H_2O$

Гидроксид хрома(II), $Cr(OH)_2$, — слабое основание, которое можно получить при взаимодействии растворов солей Cr^{2+} со щелочами. При этом образуется желтый осадок, растворяющийся в кислотах:

$CrCl_2 + 2KOH \rightarrow Cr(OH)_2\downarrow + 2KCl$ (реакция в инертной атмосфере)

$Cr(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CrCl_2 + 2H_2O$ (реакция в инертной атмосфере)

$Cr(OH)_2$ — сильный восстановитель, окисляется кислородом воздуха:

$4Cr(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Cr(OH)_3$

Соли хрома(II) также являются сильными восстановителями, в растворах легко окисляются кислородом воздуха до соединений хрома(III), а при отсутствии окислителя даже восстанавливают воду, постепенно разлагая ее с выделением водорода:

$2CrCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cr(OH)Cl_2 + H_2\uparrow$

Соединения хрома(III)

Оксид хрома(III), Cr_2O_3, — очень твердый (по твердости близок к корунду) тугоплавкий темно-зеленый порошок, который в лаборатории может быть получен разложением дихромата аммония или гидроксида хрома(III):

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O\uparrow$

$2Cr(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + 3H_2O\uparrow$

В воде Cr_2O_3 не растворяется и при обычных условиях он практически не взаимодействует с кислотами и растворами щелочей. В высокодисперсном состоянии при повышенных температурах проявляет свойства амфотерного оксида:

$Cr_2O_3 + 3SO_3 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2(SO_4)_3$

$Cr_2O_3 + Na_2O \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaCrO_2$ (хромит натрия)

$Cr_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaCrO_2 + H_2O\uparrow$

$Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaCrO_2 + CO_2\uparrow$

В присутствии сильных окислителей в щелочной среде проявляет восстановительные свойства:

$Cr_2O_3 + KClO_3 + 4NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2Na_2CrO_4 + KCl + 2H_2O\uparrow$

$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2\uparrow$

Гидроксид хрома(III), $Cr(OH)_3$, — вещество серо-зеленого цвета, термически неустойчивое, не растворяется в воде, образуется при действии щелочей на растворимые соли Cr(III):

$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

Он частично дегидратируется и существует в виде CrO(OH), однако обычно используют более привычную формулу $Cr(OH)_3$. Гидроксид проявляет амфотерные свойства, в присутствии избытка щелочи растворяется с образованием комплексных соединений гидроксохроматов(III) $M_n[Cr(OH)_{n+3}]$, где $n = 1, 2, 3$; n возрастает с увеличением концентрации щелочи:

$Cr(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Cr(OH)_4(H_2O)_2]$

$Cr(OH)_3 + 3NaOH \rightarrow Na_3[Cr(OH)_6]$

С безводной щелочью сплавляется при высокой температуре:

$Cr(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} NaCrO_2 + 2H_2O\uparrow$

Разлагается при нагревании:

$2Cr(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + 3H_2O\uparrow$

В кислотах растворяется с образованием солей хрома(III), причем ион Cr^{3+} в водных растворах существует в виде устойчивого аквакомплекса:

$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

или более точно:

$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$

Соли хрома(III)

Соли хрома(III) — как безводные, так и в водных растворах — окрашены. Устойчивость соединений Cr(III) в водных растворах объясняется тенденцией Cr(III) к образованию довольно устойчивых октаэдрических комплексов (координационное число Cr^{3+} в них обычно равно 6). Той же причиной объясняется и большое число кристаллогидратов среди солей Cr^{3+}. При нагревании комплексные соли Cr(III) могут частично терять воду, меняя при этом цвет от фиолетового (цвет катиона $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) до зеленого (цвет катиона Cr^{3+}). Устойчивые на воздухе, в водных растворах соли подвергаются гидролизу.

Нерастворимые сульфиды, карбонаты, сульфиты, силикаты хрома(III) в водных растворах подвергаются полному гидролизу:

$Cr_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$

Растворимые катионные соли хрома в водных растворах частично гидролизуются:

$Cr^{3+} + H_2O \rightleftarrows CrOH^{2+} + H^+$

Соли хрома(III) проявляют восстановительные свойства:

$Cr_2(SO_4)_3 + 3Cl_2 + 16NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 6NaCl + 8H_2O$

Известны двойные соли сульфата хрома(III) с сульфатами щелочных металлов, так называемые хромовые квасцы: $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Соединения хрома(VI)

Оксид хрома(VI), CrO_3, в обычных условиях представляющий собой красные игольчатые кристаллы, получают взаимодействием хроматов и дихроматов с концентрированной серной кислотой:

$K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} 2CrO_3 + 2KHSO_4 + H_2O$

CrO_3 — кислотный оксид и очень сильный окислитель. При температуре выше 250 °C разлагается с выделением кислорода:

$4CrO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2Cr_2O_3 + 3O_2\uparrow$

Хромовые кислоты получают взаимодействием CrO_3 с водой:

$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$ (хромовая кислота, соли — хроматы)

$2CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7$ (дихромовая кислота, соли — дихроматы)

В свободном виде хромовые кислоты не выделены.

Хроматы получают окислением соединений хрома(III), например:

$2K_3[Cr(OH)_6] + 3Br_2 + 4KOH \rightarrow 2K_2CrO_4 + 6KBr + 8H_2O$

Хроматы устойчивы в щелочных и нейтральных средах (желтая окраска), а дихроматы — в кислой среде (оранжевая окраска), при изменении кислотности среды возможен переход одной соли в другую:

$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$

$Na_2Cr_2O_7 + 2NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + H_2O$

Хроматы и дихроматы — сильные окислители, например:

$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O$

$2K_2CrO_4 + 8H_2O + 3K_2S \rightarrow 2K_3[Cr(OH)_6] + 4KOH + 3S\downarrow$

Окислительные свойства хроматов менее выражены по сравнению с дихроматами, так как окислительная способность хрома(VI) в щелочной среде существенно ниже. Как окислители оксид хрома(VI) и дихроматы широко используются в органической химии (см. часть III, «Органическая химия»).

Пероксидные соединения хрома(VI)

Образование синего пероксида хрома(VI), $CrO_5(H_2O)$, является качественной реакцией на соединения хрома(VI). Реакция очень высокочувствительна и используется для определения солей хрома в аналитической химии:

$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 4H_2O_2 \rightarrow 2CrO_5(H_2O) + K_2SO_4 + 3H_2O$

В водной среде продукт реакции (иногда записывают как H_2CrO_6 и называют надхромовой кислотой) крайне неустойчив. Его устойчивость можно повысить, проводя реакцию в присутствии органических растворителей (эфира, пиридина). Органический слой на короткое время окрашивается в синий цвет, при этом происходит замещение молекулы воды на органический лиганд. Так, из диметилового эфира был выделен сольват $CrO_5 \cdot (CH_3)_2O$, разлагающийся при 30 °C, а из пиридина — взрывчатый сольват $CrO_5 \cdot C_5H_5N$.

В водных растворах $CrO_5(H_2O)$ неустойчив и разлагается с выделением кислорода и образованием соединений хрома(III):

$4CrO_5(H_2O) + 6H_2SO_4 \rightarrow 7O_2\uparrow + 2Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O$

24.4. Марганец

Марганец ($[Ar]3d^54s^2$) — серебристо-белый металл, твердый и хрупкий. По распространенности в природе марганец занимает третье место среди переходных металлов, уступая лишь железу и титану. Основной рудой марганца является пиролюзит, из которого металл можно получить методом алюмотермии:

$3MnO_2 + 4Al \xrightarrow{t^\circ} 3Mn + 2Al_2O_3$

Металлический марганец химически активен и по своим свойствам напоминает железо. С разбавленными кислотами он реагирует с выделением водорода, а с концентрированной серной кислотой образует SO_2:

$$Mn + H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow MnSO_4 + H_2\uparrow$$

$$Mn + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

В сильнощелочных средах марганец растворяется с образованием комплексной соли:

$$Mn + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na_2[Mn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

С неметаллами марганец реагирует лишь при нагревании: с азотом образует нитрид Mn_3N_2, с галогенами — дигалогениды MnX_2, с серой — сульфид MnS:

$$3Mn + N_2 \xrightarrow{t^\circ} Mn_3N_2$$

$$Mn + Br_2 \xrightarrow{t^\circ} MnBr_2$$

$$Mn + S \xrightarrow{t^\circ} MnS$$

Соединения марганца(II)

Оксид марганца(II), MnO, — вещество серо-зеленого цвета, нерастворимое в воде и в щелочах. MnO обладает слабыми основными свойствами. Получают оксид разложением карбоната марганца(II) или восстановлением MnO_2 в атмосфере водорода:

$$MnCO_3 \xrightarrow{t^\circ} MnO + CO_2\uparrow$$

$$MnO_2 + H_2 \xrightarrow{t^\circ} MnO + H_2O$$

Гидроксид $Mn(OH)_2$ — вещество белого цвета, нерастворимое в воде. Он проявляет основные свойства, выпадает в осадок в щелочной среде и постепенно окисляется до $Mn(OH)_3$:

$$MnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Mn(OH)_3$$

При длительном кипячении с растворами щелочей образует анионные гидроксокомплексы:

$$Mn(OH)_2 + 4NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_4[Mn(OH)_6]$$

Соли марганца(II) устойчивы к действию кислорода воздуха, проявляют восстановительные свойства при действии сильных окислителей:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4\downarrow + 2H_2O$$

Нерастворимый в воде цианид марганца растворяется в присутствии KCN с образованием комплексного соединения:

$$Mn(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Mn(CN)_6]$$

Соединения марганца(IV)

Известно относительно небольшое число соединений марганца(IV). Среди них — очень устойчивый оксид черного цвета MnO_2 (в гидратированной форме бурого цвета). Он образуется во многих реакциях

как при окислении соединений марганца(II), так и при восстановлении производных марганца(VII):

$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O$

$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$

В кислой среде MnO_2 выступает в роли окислителя, а в щелочной — восстановителя:

$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

$2MnO_2 + O_2 + 2K_2CO_3 \rightarrow 2K_2MnO_4 + 2CO_2\uparrow$

В кислотно-основных реакциях MnO_2 проявляет амфотерные свойства, образуя неустойчивые соли. Из катионных солей выделена черная соль $Mn(SO_4)_2$, которая в растворе полностью подвергается гидролизу:

$Mn(SO_4)_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$

При сплавлении с основными оксидами или щелочами диоксид марганца образует соли — манганиты:

$MnO_2 + 2KOH \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_3 + H_2O$

Соединения марганца(VI)

Шестивалентный марганец известен в виде солей неустойчивой марганцовистой кислоты (H_2MnO_4) — манганатов (K_2MnO_4). В твердом состоянии они имеют черный цвет с зеленоватым отливом, водные растворы окрашены в зеленый цвет. Устойчивость соединений Mn(VI) повышается в щелочных растворах.

Манганат образуется при сплавлении оксидов или солей марганца(II) со щелочами в присутствии окислителей или восстановлением перманганатов в щелочной среде, а также при термическом разложении перманганата калия:

$3MnSO_4 + 2KClO_3 + 12KOH \rightarrow 3K_2MnO_4 + 2KCl + 3K_2SO_4 + 6H_2O$

$2KMnO_4 + 2KOH + KNO_2 \rightarrow 2K_2MnO_4 + KNO_3 + H_2O$

$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$

Манганаты устойчивы в сильнощелочной среде, в нейтральной и кислой средах диспропорционируют:

$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$

В присутствии восстановителей манганаты проявляют окислительные свойства:

$K_2MnO_4 + 2K_2SO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 2H_2O$

Соединения марганца(VII)

Оксид марганца(VII), Mn_2O_7, образуется в виде темно-зеленой жидкости при действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия:

$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$

Это кислотный оксид, образующий с водой сильную марганцевую кислоту, при температуре выше нуля разлагающийся со взрывом:

$2Mn_2O_7 \rightarrow 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow$

Марганцевая кислота, $HMnO_4$, является очень сильной кислотой, которая существует только в водном растворе.

Среди соединений марганца(VII) важное практическое значение имеет перманганат калия. Это кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета. Растворы $KMnO_4$ имеют темно-малиновый, а при больших концентрациях фиолетовый цвет. $KMnO_4$ образуется в результате диспропорционирования манганата:

$3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$

Перманганат-ионы проявляют сильные окислительные свойства, состав продуктов восстановления зависит от pH среды. В кислой среде перманганат-анион восстанавливается до иона Mn^{2+}, в нейтральной — до гидратированного бурого MnO_2, в щелочной — до аниона манганата MnO_4^{2-}:

$2KMnO_4 + 6KI + 4H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3I_2 + 8KOH$

$6KMnO_4 + KI + 6KOH \rightarrow 6K_2MnO_4 + KIO_3 + 3H_2O$

(В результате образования манганат-ионов раствор приобретает зеленый цвет.)

$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$

Водные растворы $KMnO_4$ в темноте устойчивы, но на свету происходит их разложение:

$4KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите в них окислитель и восстановитель.
   1) $K_3[Cr(OH)_6] + \ldots + KOH \rightarrow \ldots + KBr + \ldots$
   2) $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} \ldots + CO_2$
   3) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + \ldots + \ldots$
   4) $Cr_2O_3 + \ldots + KClO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2CrO_4 + \ldots + \ldots$
   5) $Cr_2(SO_4)_3 + Cl_2 + \ldots \rightarrow \ldots + \ldots + NaCl + \ldots$
   6) $K_2Cr_2O_7 + \ldots + H_2SO_4 \rightarrow \ldots + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$
   7) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + \ldots \rightarrow \ldots + Cr_2(SO_4)_3 + 3S + \ldots$
   8) $Cr(OH)_3 + H_2O_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + \ldots$
   9) $Zn + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \ldots + \ldots + \ldots$
   10) $K_2Cr_2O_7 + PH_3 + H_2SO_4 \rightarrow H_3PO_4 + \ldots + \ldots + \ldots$
   11) $Mn(NO_3)_2 + H_2O_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + \ldots + \ldots$
   12) $KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + \ldots + \ldots + \ldots$
   13) $KMnO_4 + KNO_2 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \ldots + \ldots$
   14) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + \ldots + \ldots + \ldots$
   15) $KMnO_4 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + \ldots + \ldots + \ldots$
   16) $MnO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + \ldots + \ldots$
   17) $KMnO_4 + K_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + \ldots$

18) $KMnO_4 + MnSO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \ldots + \ldots$
19) $K_2MnO_4 + H_2O \rightarrow MnO_2 + \ldots + \ldots$
20) $MnCO_3 + KClO_3 \xrightarrow{t^\circ} MnO_2 + \ldots + CO_2$
21) $KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots + O_2$
22) $KMnO_4 + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + \ldots$
23) $K_2Cr_2O_7 + \ldots + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + \ldots + H_2O$
24) $Cr_2(SO_4)_3 + \ldots + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + \ldots + H_2O$
25) $Cr_2O_3 + \ldots + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} \ldots + KNO_2 + CO_2$

2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $KMnO_4 \rightarrow MnO_2 \rightarrow MnCl_2 \rightarrow Mn(NO_3)_2 \rightarrow Mn(OH)_2 \rightarrow MnO$
   2) $Cr_2O_3 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow$ $\rightarrow KCrO_2 \rightarrow Cr(OH)_3$
   3) $Cr \rightarrow CrCl_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow$ $\rightarrow Cr(NO_3)_3 \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow KCrO_2 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow K_2CrO_4 \rightarrow$ $\rightarrow CrO_3 \rightarrow H_2CrO_4 \rightarrow H_2Cr_2O_7 \rightarrow (NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3$
   4) $Cr \rightarrow CrO \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow NaCrO_2 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr$
   5) $Cr_2O_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6] \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow$ $\rightarrow Cr_2O_3$
   6) $CrCl_3 \xrightarrow{Cr,\,t^\circ} X_1 \xrightarrow{KOH,\,O_2,\,H_2O} X_2 \xrightarrow{KOH,\,Cl_2} X_3 \rightarrow K_2Cr_2O_7 \rightarrow X_3$
3. Из предложенного перечня выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) хромат натрия, серная кислота, нитрит калия, гидрокарбонат магния, оксид фосфора(V);
   б) аммиак, сульфат железа(II), дихромат калия, соляная кислота, нитрат серебра
   в) сульфид натрия, серная кислота, оксид углерода(IV), оксид марганца(IV), карбонат аммония;
   г) гидроксид алюминия, фосфин, серная кислота, нитрат лития, перманганат калия.
4. Из предложенного в задании 3 перечня веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению газа. Запишите молекулярное, полное и сокращенное ионное уравнения этих реакций.
5. Напишите по два примера уравнений химических реакций в молекулярном и ионном виде с участием хлорида хрома(III), в которых реализуется: а) один признак необратимости химических процессов; б) сразу два признака необратимости.
6. Напишите в молекулярной и сокращенной ионной форме три варианта протекания химической реакции при сливании растворов бромида хрома(III) и сульфида калия в зависимости от условий ее проведения и соотношения реагентов.
7. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при растворении сульфида хрома(III) в разбавленной серной кислоте, добавлении в полученный раствор избытка гидроксида калия, пропускании углекислого газа до его насыщения, выпаривании и прокаливании сухого остатка.

8. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при взаимодействии раствора хлорида хрома(III) с избытком раствора KOH и добавлении к полученному раствору большого избытка раствора $Cu(NO_3)_2$, упаривании его и прокаливании сухого остатка.
9. Даны растворы: перманганата калия, бромоводорода, сульфита калия, гидроксида бария. Напишите уравнения четырех возможных химических реакций между этими веществами.
10. Марганец растворили в разбавленной серной кислоте. Через полученный раствор пропускали воздух и одновременно добавляли раствор гидроксида натрия. Выпавший коричневый осадок отфильтровали и растворили в концентрированной соляной кислоте, а выделившийся при этом газ собрали в колбу, в которую затем внесли нагретый фосфор. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
11. Сульфид хрома(III) обработали водой, при этом выделился газ и образовалось нерастворимое вещество. К этому веществу добавили раствор гидроксида натрия и пропустили через смесь газообразный хлор, в результате чего раствор приобрел желтую окраску. После подкисления серной кислотой цвет изменился на оранжевый. Затем через полученный раствор пропустили газ, выделившийся при обработке сульфида водой, и цвет раствора изменился на зеленый. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. После кратковременного нагревания порошкообразного вещества оранжевого цвета началась самопроизвольная реакция, которая сопровождалась изменением цвета на зеленый, выделением газа и искр. Твердый продукт смешали с гидроксидом калия, нагрели и внесли в разбавленный раствор соляной кислоты, при этом выпал осадок зеленого цвета, который растворяется в избытке кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций.
13. Гидроксид хрома(III) обработали соляной кислотой. В полученный раствор добавили раствор карбоната калия, выделившийся осадок отделили и внесли в концентрированный раствор гидроксида калия, в результате чего осадок растворился. После добавления избытка соляной кислоты раствор окрасился в зеленый цвет. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
14. К раствору сульфата хрома(III) добавили кальцинированную соду. Выделившийся осадок отделили, перенесли в раствор гидроксида натрия, добавили бром и нагрели. После нейтрализации продуктов реакции серной кислотой раствор приобрел оранжевую окраску, которая исчезла после пропускания через раствор сернистого газа. Напишите уравнения описанных химических реакций.
15. Хром растворили в соляной кислоте на воздухе. К раствору добавили избыток карбоната натрия, выпавший осадок отфильтровали и прокалили. Полученное твердое вещество смешали с углем и выдержали в токе хлора при нагревании. Конечный продукт представляет собой соль металла. Напишите уравнения описанных химических реакций.
16. Смесь сульфата хрома(II) и перманганата калия растворили в избытке соляной кислоты. При последующем добавлении в раствор избытка гидроксида калия масса конечной смеси оказалась равной сумме масс исходной смеси и растворов кислоты и щелочи. Рас-

твор, полученный при этом, содержал три соли, а осадок состоял из одного вещества. В каких мольных отношениях были взяты сульфат хрома(II) и перманганат калия? Ответ поясните уравнениями соответствующих химических реакций.
Ответ. 5 : 1.

17. Рассчитайте массу перманганата калия и объем воды для приготовления 75 мл 5%-го раствора с плотностью 1,04 г/мл. Какие объемы этого раствора потребуются для окисления 4,56 г сульфата железа(II) в нейтральной и в кислой средах?
Ответ. $m(KMnO_4) = 3{,}9$ г, $V(H_2O) = 74{,}1$ мл; V(раствора в нейтральной среде) = 60,77 мл, V(раствора в кислой среде) = 36,46 мл.

18. Газ, полученный при взаимодействии 8,7 г диоксида марганца с избытком концентрированной соляной кислоты, пропустили в 100 мл 10%-го раствора гидроксида натрия с плотностью 1,1 г/мл. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(NaCl) = 5{,}0\%$, $\omega(NaClO) = 6{,}36\%$, $\omega(NaOH) = 2{,}56\%$.

19. Хлор, полученный при действии избытка концентрированной соляной кислоты на навеску оксида марганца(IV) массой 4,35 г, пропустили через 165 г 10%-го раствора бромида натрия. Полученный раствор выпарили, твердое вещество прокалили. Определите массу твердого остатка и его состав (в массовых долях).
Ответ. $\omega(NaCl) = 48{,}6\%$, $\omega(NaBr) = 51{,}4\%$.

20. К 250 мл раствора сульфата хрома(III) с массовой долей соли 14% и плотностью 1,12 г/мл добавили 432 г раствора гидроксида натрия с концентрацией 2,5 моль/л и плотностью 1,2 г/мл. Определите массу выпавшего осадка и массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $m(Cr(OH)_3) = 10{,}3$ г; $\omega(Na_2SO_4) = 12{,}14\%$, $\omega(Na_3[Cr(OH)_6]) = 3{,}18\%$.

21. Смешали 300 мл раствора, в котором молярные концентрации дихромата калия и серной кислоты равны 0,1 и 0,5 моль/л соответственно, и раствор сульфида натрия с плотностью 1,05 г/мл и массовой долей сульфида натрия 10%. В полученном растворе молярное соотношение серной кислоты к дихромату калия составило 4 : 1. Определите массу осадка и объем добавленного раствора сульфида натрия.
Ответ. 0,96 г; 22,29 мл.

22. В процессе получения искусственных рубинов сплавляют оксид, содержащий 53% металла А(III), с небольшим количеством оксида металла Б(III), который можно получить термическим разложением дихромата аммония. При обработке некоторого количества металла А раствором гидроксида натрия выделился газ, который смешали с воздухом и сожгли без остатка. После сжигания газа и конденсации водяных паров объем газовой смеси уменьшился на 5,04 л (н. у.). Назовите металлы А и Б. Рассчитайте объем раствора NaOH с $\omega(NaOH) = 40\%$ и $\rho = 1{,}4$ г/мл, израсходованного на растворение металла А.
Ответ. А = Al, Б = Cr; $V = 7{,}14$ мл.

23. При полном разложении смеси карбоната кальция и неизвестной соли образуется 43,2 г смеси твердых веществ, вода и смесь двух газов, один из которых нерастворим в воде и химически малоактивен.

После обработки продуктов реакции избытком воды остается 15,2 г нерастворимого в воде оксида, содержащего 68,5% металла(III). Относительная молекулярная масса исходной соли равна 252. Определите формулу этой соли и массовые доли веществ в исходной смеси.

Ответ. $(NH_4)_2Cr_2O_7$; $\omega(CaCO_3) = 0{,}665$, $\omega((NH_4)_2Cr_2O_7) = 0{,}335$.

24.5. Железо, кобальт, никель

Железо, кобальт и никель исторически рассматривают вместе, объединяя их в триаду железа. Металлы семейства железа обладают гораздо более высокой химической активностью по сравнению с семейством платиновых элементов, к которому относятся остальные элементы VIIIB подгруппы.

24.5.1. Железо

Железо ($[Ar]3d^64s^2$) — металл серебристо-белого цвета, достаточно твердый, хорошо проводит электрический ток. Чистое железо не подвергается коррозии.

По распространенности в природе железо является лидером в своей группе. Природные соединения железа: Fe_2O_3 — красный железняк (гематит); Fe_3O_4 (или $FeO \cdot Fe_2O_3$) — магнитный железняк (магнетит, железная окалина); FeS_2 — пирит; $FeCO_3$ — сидерит.

Получение железа

В промышленности железо получают восстановлением железных руд коксом в доменных печах (доменный процесс). Основные реакции доменного процесса:

$$C + O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2\uparrow$$

$$CO_2 + C \xrightarrow{t^\circ} 2CO\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3CO_2\uparrow$$

$$2Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{t^\circ} 4Fe + 3CO_2\uparrow$$

Помимо CO и C, восстанавливать оксиды железа можно также Al или H_2 при нагревании, а результат восстановления ($Fe_2O_3 \to Fe_3O_4 \to FeO \to Fe$) зависит от соотношения реагентов и условий реакции.

Химические свойства железа

По химическим свойствам железо — металл средней активности.

1. Железо взаимодействует с большинством неметаллов:

$$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{t^\circ} Fe_3O_4 \text{ (на воздухе)}$$

$$4Fe + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 \text{ (в чистом кислороде)}$$

Хлором и бромом железо легко окисляется до трехвалентного состояния, с йодом и серой образует соединения железа(II):

$2Fe + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2FeCl_3$

$3Fe + C \xrightarrow{t^\circ} Fe_3C$

$Fe + S \xrightarrow{t^\circ} FeS$

2. Раскаленное железо взаимодействует с водой с образованием железной окалины:

$3Fe_{(раскал.)} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$

3. Железо взаимодействует с кислотами с выделением водорода и образованием солей железа(II):

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$

$Fe + H_2SO_{4\,(разб.)} \rightarrow FeSO_4 + H_2\uparrow$

Концентрированные H_2SO_4 и HNO_3 при обычной температуре на железо не действуют, однако при нагревании образуются соли Fe(III):

$Fe + 6HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Fe(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$

$Fe + 4HNO_{3\,(менее\ конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$

$2Fe + 6H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$

4. В реакциях железа с растворами солей восстанавливаемый металл должен находиться в ряду напряжений правее железа:

$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu\downarrow$

Соли серебра при этом окисляют железо до трехвалентного состояния:

$Fe + 3AgNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + 3Ag\downarrow$

Соединения железа(II)

Оксид железа(II), FeO, — основ́ный оксид, получается при восстановлении оксида железа(III) или при разложении соединений железа(II) в неокислительной среде:

$Fe_2O_3 + CO \xrightarrow{t^\circ} 2FeO + CO_2\uparrow$

$Fe_3O_4 + CO \xrightarrow{t^\circ} 3FeO + CO_2\uparrow$

$Fe(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} FeO + H_2O\uparrow$

$FeCO_3 \xrightarrow{t^\circ} FeO + CO_2\uparrow$

Оксид железа(II) взаимодействует с кислотами, восстанавливается до металла, окисляется до соединений железа(III):

$FeO + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O$

$FeO + CO \xrightarrow{t^\circ} Fe + CO_2\uparrow$

$3FeO + 2Al \xrightarrow{t^\circ} 3Fe + Al_2O_3$

$4FeO + O_{2\,(изб.)} \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3$

$3FeO + 10HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow 3Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 5H_2O$

Гидроксид железа, $Fe(OH)_2$, — малорастворимое вещество белого цвета, выпадающее в осадок из раствора солей железа(II) при их подщелачивании:

$$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Fe(OH)_2\downarrow$$

На воздухе сначала быстро окрашивается в зеленоватый цвет, затем буреет за счет окисления продукта в гидроксид железа(III).

$Fe(OH)_2$ реагирует с кислотами, окисляется на воздухе, термически неустойчив:

$$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2H_2O$$

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3\downarrow$$

$$Fe(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} FeO + H_2O$$

Соединения железа(III)

Оксид железа(III), Fe_2O_3, — твердое вещество красно-бурого цвета, образуется при обжиге железных руд, при разложении соединений железа(III):

$$4FeS_2 + 11O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

$$4FeO + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe_2O_3$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Fe_2O_3 проявляет слабые амфотерные свойства, реагируя с кислотами и сплавляясь со щелочами, карбонатами или оксидами активных металлов:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + Na_2O \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaFeO_2 \text{ (феррит натрия)}$$

$$Fe_2O_3 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaFeO_2 + H_2O\uparrow$$

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{сплавление}} 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$$

Fe_2O_3 проявляет окислительные свойства, восстанавливаясь до свободного металла или Fe(II):

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Fe + 3H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 6HI \rightarrow 2FeI_2 + I_2\downarrow + 3H_2O$$

Гидроксид железа(III), $Fe(OH)_3$, — вещество оранжево-коричневого цвета, характеризуется крайне малой растворимостью. Он полностью осаждается из растворов уже в кислой среде при pH 4. Из растворов солей его можно осадить раствором щелочи, аммиака или растворимого карбоната:

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3NaCl + Fe(OH)_3\downarrow$$

$$FeCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow 3NH_4Cl + Fe(OH)_3\downarrow$$

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$$

$Fe(OH)_3$ проявляет слабые амфотерные свойства, при нагревании разлагается:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 + CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Ca(FeO_2)_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O$$

$$2Fe(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Fe_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

В кислой среде соединения железа(III) являются сильными окислителями:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl$$

В сильнощелочной среде $Fe(OH)_3$ окисляется хлором до красного раствора феррата:

$$2Fe(OH)_3 + 3Cl_2 + 10KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 6KCl + 8H_2O$$

Соединения железа(VI)

В степени окисления +6 железо образует ферраты — соли железной кислоты, которая не выделена в свободном состоянии. Их получают окислением соединений железа(III) в сильнощелочной среде:

$$2KFeO_2 + KClO_3 + 2KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + KCl + H_2O$$

Ферраты в нейтральной и кислой среде являются сильными окислителями:

$$2K_2FeO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + N_2\uparrow + 2Fe(OH)_3\downarrow$$

Комплексные соединения железа

Железо образует комплексные соединения с координационным числом 6 с органическими и неорганическими лигандами.

Желтая кровяная соль, гексацианоферрат(II) калия, $K_4[Fe(CN)_6]$, образуется при действии на раствор соли железа(II) избытка цианида калия:

$$FeCl_2 + 6KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl$$

При взаимодействии с ионами Fe^{3+} в водном растворе желтая кровяная соль дает темно-синий осадок $KFe[Fe(CN)_6]$ (берлинскую лазурь):

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$$

Эта реакция является качественной на ионы Fe^{3+}.

Красная кровяная соль, гексацианоферрат(III) калия, $K_3[Fe(CN)_6]$, образуется при действии на раствор соли железа(III) избытка цианида калия:

$$FeCl_3 + 6KCN \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

При взаимодействии с ионами Fe^{2+} в водном растворе красная кровяная соль дает синий осадок $KFe[Fe(CN)_6]$ (турнбулеву синь):

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$$

Эта реакция является качественной на ионы Fe^{2+}.

Ион Fe^{3+} образует с тиоцианат-ионом комплексное соединение с интенсивной красной окраской:

$$FeCl_3 + 6KSCN \rightarrow K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$$

24.5.2. Кобальт и никель

Кобальт и никель менее активные по сравнению с железом металлы. Они образуют большое число соединений со степенью окисления +2, устойчивы к воздействию воды, так как защищены оксидной пленкой. Взаимодействуют с серой и галогенами при нагревании, вытесняют водород из разбавленных кислот:

$$Co + S \xrightarrow{t^\circ} CoS$$

$$Co + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} CoCl_2$$

$$Co + 2HCl \rightarrow CoCl_2 + H_2\uparrow$$

Концентрированные серная и азотная кислоты реагируют с кобальтом и никелем при нагревании, окисляя их до солей(II):

$$Ni + 2H_2SO_4 \xrightarrow{t^\circ} NiSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

В ряду гидроксидов $Fe(OH)_2$ — $Co(OH)_2$ — $Ni(OH)_2$ увеличивается их устойчивость и уменьшаются восстановительные свойства. $Ni(OH)_2$ на воздухе устойчив и окисляется в присутствии сильных окислителей:

$$2Ni(OH)_2 + NaClO + H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_3 + NaCl$$

В ряду гидроксидов $Fe(OH)_3$ — $Co(OH)_3$ — $Ni(OH)_3$ уменьшается их устойчивость, окислительные свойства возрастают. Гидроксиды кобальта(III) и никеля(III) окисляют концентрированную HCl:

$$2Ni(OH)_3 + 6HCl \rightarrow 2NiCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

Кобальт(II) и никель(II) образуют комплексные соединения с координационными числами 4 и 6: $[Co(H_2O)_6]Cl_2$, $K_2[Ni(CN)_4]$.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $Fe(OH)_3 + \ldots + KOH \rightarrow K_2FeO_4 + KBr + \ldots$
   2) $KFeO_2 + KClO_3 + \ldots \rightarrow \ldots + KCl + H_2O$
   3) $K_2FeO_4 + NH_3 + H_2O \rightarrow \ldots + N_2 + Fe(OH)_3$
   4) $FeO + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$
   5) $Fe_3O_4 + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + NO + \ldots$
   6) $FeO + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots + H_2O$
   7) $FeS_2 + HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots + \ldots + H_2O$
   8) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + \ldots$
   9) $Ni(OH)_2 + NaClO + \ldots \rightarrow \ldots + NaCl$
   10) $Ni + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots + H_2O$
   11) $FeO + H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + \ldots + H_2O$

12) $Fe_2O_3 + HI \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$

13) $KClO_3 + FeSO_4 + KOH \rightarrow K_2SO_4 + \ldots + \ldots + H_2O$

14) $Fe_3O_4 + HI \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$

15) $Fe + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$

2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):

1) $FeS \rightarrow H_2S \rightarrow S \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 \rightarrow FeS$

2) $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow$ $\rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3$

3) $Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow K[Fe(OH)_4] \rightarrow$ $\rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe$

4) $FeS \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(NO_3)_2 \rightarrow FeCO_3 \rightarrow FeO \rightarrow Fe \rightarrow FeSO_4 \rightarrow FeS \rightarrow$ $\rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$

5) $Fe \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow K_2FeO_4 \rightarrow Fe_2O_3$

3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:

а) гидроксид железа(II), дигидрофосфат калия, нитрат серебра, бромид калия, азотная кислота;

б) хлорид железа(III), фосфат кальция, гидроксид натрия, медь, оксид серы(IV);

в) сульфат железа(II), серная кислота, азотная кислота, кремниевая кислота, гидроксид натрия;

г) железо, гидроксид калия, сульфат железа(II), хлорат калия, гидрокарбонат кальция.

Допустимо использование водных растворов веществ.

4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выпадению осадка. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.

5. Приведите уравнения реакций FeO и Fe_3O_4 с разбавленными растворами соляной, иодоводородной и азотной кислот. Окислительно-восстановительные реакции уравняйте методом электронного баланса.

6. Приведите четыре химические реакции (две окислительно-восстановительные и две протекающие без изменения степеней окисления), с помощью которых можно получить хлорид железа(III).

7. Приведите уравнения химических реакций качественного определения ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}.

8. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при растворении смеси серебра, оксида железа(II) и оксида кальция в концентрированной азотной кислоте, последующем добавлении избытка раствора гидроксида натрия, выпаривании и прокаливании полученного сухого остатка.

9. Тяжелую жидкость красно-бурого цвета, образовавшуюся при взаимодействии бромоводородной кислоты с перманганатом калия, отделили и нагрели с железной стружкой. Продукт реакции растворили в воде и добавили к нему раствор гидроксида калия. Образовавшийся осадок отфильтровали и прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

10. Оксид железа(II) нагрели с разбавленной азотной кислотой. Раствор осторожно выпарили, твердый остаток растворили в воде, в получившийся раствор внесли железный порошок и через некоторое время отфильтровали. К фильтрату добавили раствор гидроксида натрия, выпавший осадок отделили и оставили на воздухе, при этом цвет вещества изменился. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. К раствору хлорида железа(III) добавили железный порошок и через некоторое время профильтровали. К фильтрату добавили раствор гидроксида натрия, выпавший осадок отделили и обработали пероксидом водорода. К полученному веществу добавили избыток раствора гидроксида калия и бром, после чего окраска брома исчезла. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Вещество, полученное при нагревании железной окалины в атмосфере водорода, внесли в горячую концентрированную серную кислоту и нагрели. Полученный раствор выпарили, остаток растворили в воде и обработали раствором хлорида бария. Раствор профильтровали, в фильтрат внесли медную пластинку, которая через некоторое время растворилась. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. Железо нагрели в токе газообразного хлора. Полученное вещество растворили в воде и внесли в избыток раствора карбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили, а затем выдержали при сильном нагревании в токе водорода, смешанного с парами воды. Продукт, бинарное соединение, представляет собой черный порошок. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
14. Газ, полученный при взаимодействии пероксида натрия с оксидом углерода (IV), прореагировал с раскаленным железом с образованием железной окалины. Полученное вещество растворили в концентрированной азотной кислоте, при этом выделился бурый газ. Образующуюся соль выделили и внесли в раствор карбоната калия, что привело к выпадению бурого осадка и выделению газа. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Железо в количестве 0,2 моль растворили в избытке разбавленной серной кислоты. В полученном растворе суммарная масса анионов оказалась в 4,8 раза больше суммарной массы катионов. Определите количество серной кислоты, содержавшейся в исходном растворе.
    Ответ. $n(H_2SO_4) = 0{,}6$ моль.
16. Смесь железа и гидрокарбоната лития растворили в избытке концентрированной серной кислоты при нагревании. После завершения реакций масса раствора не изменилась. Определите соотношение количеств веществ и их массовые доли в исходной смеси.
    Ответ. $n(Fe) : n(LiHCO_3) = 3 : 5$; $\omega(Fe) = 33\%$, $\omega(LiHCO_3) = 67\%$.
17. Обжиг в избытке кислорода смеси равных количеств веществ, составляющих основу двух руд, содержащих железо, приводит к образованию трех оксидов в соотношении 1 : 1 : 4. Определите, о каких веществах идет речь. Предложите способ разделения двух твердых образовавшихся оксидов, напишите уравнения соответствующих химических реакций.
    Ответ. Пирит и медный колчедан.

18. В 35%-й водный раствор сульфата меди массой 500 г погрузили железную пластинку. Через некоторое время ее вынули из раствора. Масса раствора уменьшилась на 4 г. Определите массу меди, выделившейся на пластинке.
Ответ. 32 г.
19. Смесь железа, алюминия и оксида меди(II) общей массой 15,1 г восстановили водородом. Затем ее обработали холодной концентрированной азотной кислотой, при этом выделилось 2,24 л (н. у.) газа. Если же полученную смесь такой же массы обработать соляной кислотой, то выделится 6,72 л (н. у.) газа. Определите состав исходной смеси в % по массе.
Ответ. $\omega(Fe) = 55{,}63\%$, $\omega(Al) = 17{,}88\%$, $\omega(CuO) = 26{,}49\%$.
20. Смесь порошков железа, меди и алюминия общей массой 14,7 г обработали избытком раствора NaOH, при этом выделилось 3,36 л газа (н. у.). Для хлорирования исходной смеси требуется 8,96 л хлора (н. у.). Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(Cu) = 43{,}5\%$, $\omega(Al) = 18{,}4\%$, $\omega(Fe) = 38{,}1\%$.
21. После прокаливания смеси нитрата железа(II) и нитрата серебра масса твердого остатка оказалась в два раза меньше массы исходной смеси. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(Fe(NO_3)_2) = 70{,}89\%$, $\omega(AgNO_3) = 29{,}11\%$.
22. Смесь оксида железа(III) и оксида меди(II) общей массой 40 г смешали с алюминием и нагрели. Образовавшуюся массу разделили на две части. Первую часть растворили в избытке соляной кислоты, при этом выделилось 3,92 л газа (н. у.). Вторую часть обработали избытком раствора щелочи, при этом выделилось 1,68 л газа (н. у.). Определите массовую долю алюминия в исходной смеси оксидов.
Ответ. 25,23%.
23. При обработке 16,42 г смеси порошков меди, железа и алюминия избытком раствора NaOH выделилось 2,016 л газа (н. у.). Если исходную смесь обработать избытком разбавленного раствора H_2SO_4, то выделится 5,376 л газа (н. у.). Определите состав исходной смеси в массовых долях. Какой станет масса порошка, если исходную смесь поместить в избыток раствора $CuSO_4$ и выдержать до окончания реакций?
Ответ. $\omega(Cu) = 38{,}97\%$, $\omega(Al) = 9{,}87\%$, $\omega(Fe) = 51{,}16\%$; 21,76 г.
24. Определите массовую долю сульфата железа(II) в растворе, полученном добавлением 27,8 г железного купороса — семиводного кристаллогидрата сульфата железа(II) — к 400 г 5%-го раствора сульфата железа(II). Какова молярная концентрация сульфата железа(II) в полученном растворе, если его плотность равна 1,043 г/мл?
Ответ. 8,2%; 0,565 моль/л.
25. В 80 г воды растворили при нагревании 210 г нитрата железа(III), после чего раствор охладили до 20 °C. Сколько граммов соли выпадет при этом из раствора, если коэффициент растворимости нитрата железа(III) при 20 °C равен 228 г/100 г H_2O? Определите массовую долю соли в образовавшемся насыщенном растворе.
Ответ. 27,6 г; 69,5%.
26. После полного обезвоживания 50,5 г кристаллогидрата двойного сульфата калия и железа(III), масса соли составила 28,7 г. Затем соль растворили в воде и раствор разделили на две равные части.

К одной из них добавили раствор нитрата бария, при этом выпало 23,3 г осадка. Другую часть раствора смешали с раствором аммиака, полученный осадок отфильтровали и прокалили. Масса остатка после прокаливания составила 4 г. Определите формулу исходного кристаллогидрата.

Ответ. $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

24.6. Подгруппа IB. Медь, серебро, золото

Подгруппа IB состоит из четырех элементов с нечетными порядковыми номерами: медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au) и резерфордий (Rf). Иногда Cu, Ag и Au называют «монетными металлами», поскольку в древности их использовали в качестве денег, а затем из сплавов чеканили монеты. В основном состоянии электронная конфигурация внешних уровней отражается записью $(n-1)d^{10}ns^1$.

Радиусы атомов возрастают от меди к резерфордию, радиусы атомов серебра и золота равны между собой. Химическая активность элементов уменьшается с возрастанием порядкового номера. Устойчивые степени окисления: +2 (для меди), +1 (для серебра), +3 (для золота).

24.6.1. Медь

Медь — металл красноватого цвета, пластичен, обладает высокой электро- и теплопроводностью. К природным соединениям меди относятся Cu_2S — медный блеск, $CuFeS_2$ — медный колчедан, $(CuOH)_2CO_3$ — малахит, Cu_2O — куприт.

Распространенный способ получения меди основан на следующих реакциях:

$$2Cu_2S + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2Cu_2O + 2SO_2\uparrow$$

$$2Cu_2O + Cu_2S \xrightarrow{t^\circ} 6Cu + SO_2\uparrow$$

Химические свойства меди

1. Медь реагирует с некоторыми неметаллами при нагревании:

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO$$

$$Cu + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} CuCl_2$$

$$Cu + S \xrightarrow{t^\circ} CuS$$

2. Металл устойчив к действию соляной и разбавленной серной кислот, так как находится в ряду напряжений правее водорода, однако легко реагирует с азотной кислотой:

$$3Cu + 8HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Реакция с концентрированной серной кислотой хорошо протекает лишь при нагревании:

$$Cu + 2H_2SO_{4\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

3. В реакциях с растворами солей медь восстанавливает металлы, расположенные в ряду активности правее нее:

$Cu + 2AgNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2Ag\downarrow$

Соединения меди(I)

Оксид меди(I), Cu_2O, — кристаллическое вещество, имеющее в мелкодисперсном состоянии желтый цвет, при укрупнении частиц желтая окраска сменяется красной. Cu_2O проявляет основные свойства, образуется в реакциях окисления альдегидов гидроксидом меди(II) или при попытке выделить гидроксид при действии щелочей на соли меди(I):

$RC(O)H + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} RCOOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

$2CuNO_3 + 2NaOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$

Гидроксид меди(I), CuOH, — неустойчивое соединение, за которое долгое время принимали мелкодисперсный оксид Cu_2O.

Соединения меди(I) легко окисляются кислородом воздуха, образуя устойчивые соединения меди(II):

$4CuCl + O_2 + 4HCl \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$

Малорастворимые соединения меди(I) хорошо растворяются в растворах NH_3, KCN, образуя комплексные соединения с координационным числом 2:

$CuCl + 2NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$

$[Cu(NH_3)_2]Cl$ взаимодействует с ацетиленом или его гомологами с концевой тройной связью с образованием ацетиленидов:

$RC{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow RC{\equiv}CCu\downarrow + NH_3\uparrow + NH_4Cl$

Соединения меди(II)

Оксид меди(II), CuO, — кристаллическое вещество черного цвета, не растворяется в воде. CuO получают окислением меди или разложением термически неустойчивых соединений:

$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO$

$Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} CuO + H_2O\uparrow$

$(CuOH)_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$

CuO является основным оксидом, растворяется при нагревании в растворах кислот с образованием солей меди(II):

$CuO + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$

Оксид меди(II) восстанавливается углеродом до металла:

$CuO + C \xrightarrow{t^\circ} Cu + CO\uparrow$

В качестве восстановителей можно также использовать CO, H_2, NH_3, Al и др.

При действии щелочей на растворимые соли меди(II) выпадает голубой осадок гидроксида меди(II):

$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaCl + Cu(OH)_2\downarrow$

Те же растворы при действии на них раствора карбоната выделяют светло-зеленый осадок основного карбоната меди:

$$2CuCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3\downarrow + 4NaCl + CO_2\uparrow$$

Гидроксид меди(II), $Cu(OH)_2$, — основный гидроксид, проявляющий амфотерные свойства. $Cu(OH)_2$ взаимодействует с кислотами и с концентрированными растворами щелочей:

$$Cu(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH_{(конц.)} \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4]$$

Ионы йода восстанавливают ионы меди(II) до степени окисления +1:

$$2CuSO_4 + 4KI \rightarrow 2CuI\downarrow + I_2\downarrow + 2K_2SO_4$$

Кристаллогидраты солей меди(II), а также их водные растворы имеют синюю окраску. Ион меди(II) образует окрашенные комплексы с координационным числом 4. При смешивании растворов солей меди и аммиака образуется сине-фиолетовый раствор, содержащий комплексный ион, в избытке хлорид-ионов появляется зеленое окрашивание:

$$CuCl_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl_2$$

$$CuO + 4HCl \rightarrow H_2[CuCl_4] + H_2O$$

24.6.2. Серебро, золото

Золото — желтый ковкий тяжелый металл. Серебро — тяжелый пластичный металл с характерным блеском, обладает наибольшей среди металлов электро- и теплопроводностью, образует сплавы со многими металлами. Оба металла встречаются в природе в самородном состоянии.

Серебро, ближайший аналог меди, представляет собой химически стойкий металл. В концентрированных кислотах (серной и азотной) растворяется аналогично меди. Галогениды серебра AgCl (белый), AgBr (желтоватый), AgI (желтый) характеризуются светочувствительностью и при освещении разлагаются на серебро и свободный галоген. Легкость разложения солей увеличивается при переходе от хлора к йоду:

$$2AgBr \rightarrow 2Ag + Br_2$$

Гидроксид серебра неустойчив, поэтому при действии щелочи на растворы солей серебра в осадок выпадает черный оксид:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

Несмотря на небольшую растворимость, жидкость над осадком имеет сильнощелочную среду с pH 11,5:

$$Ag_2O + H_2O \rightleftarrows 2Ag^+ + 2OH^-$$

Соединения серебра обладают сильными окислительными свойствами.

В комплексных соединениях серебро проявляет координационное число 2. AgCl и AgBr, в отличие от AgI, растворяются в концентрированном аммиаке:

$$AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$$

Золото — один из самых инертных металлов. Не реагирует с водой, щелочами, кислородом, азотом, углеродом, серой. Растворяется в «царской водке», с обычными кислотами не реагирует, с галогенами реагирует при нагревании:

$$Au + HNO_{3\,(конц.)} + 4HCl_{(конц.)} \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$2Au + 3Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} 2AuCl_3$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $Cu + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   2) $Cu + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   3) $Cu + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow CuSO_4 + \ldots + \ldots$
   4) $Cu_2S + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   5) $Cu_2S + O_2 \rightarrow \ldots + \ldots$
   6) $Ag + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   7) $Ag + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   8) $Ag + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow Ag_2SO_4 + \ldots + \ldots$
   9) $Cu_2S + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$
   10) $CuO + NH_3 \rightarrow \ldots + \ldots + \ldots$
   11) $Cu_2O + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow SO_2 + \ldots + \ldots$
   12) $Au + HNO_{3\,(конц.)} + \ldots \rightarrow H[AuCl_4] + \ldots + 2H_2O$
   13) $CH_3C(O)H + Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} \ldots + Cu_2O + \ldots$
2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $Ag_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag \rightarrow Ag_2SO_4 \rightarrow Ag_2O \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag$
   2) $Cu \rightarrow CuO \rightarrow Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu \rightarrow$ $\rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO$
   3) $CuSO_4 \rightarrow CuS \rightarrow CuO \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu$
   4) $Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$
   5) $Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow AgCl \rightarrow Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 \rightarrow$ $\rightarrow Ag \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Ag_2O \rightarrow Ag$
3. Из предложенных перечней выберите вещества, между которыми возможна окислительно-восстановительная реакция:
   а) сульфат железа(II), дигидрофосфат калия, сульфат меди, иодид калия, серная кислота;
   б) хлорид железа(III), фосфат кальция, оксид фосфора(V), медь, соляная кислота;
   в) медь, силикат натрия, серная кислота, гидрокарбонат натрия, оксид углерода(IV).

   Допустимо использование водных растворов веществ.
4. Из предложенных в задании 3 перечней веществ выберите пары веществ, между которыми возможна реакция ионного обмена, не приводящая к выделению газа. Запишите молекулярные, полные и сокращенные ионные уравнения этих реакций.
5. Раствор разбавленной азотной кислоты разделили на две равные части, к каждой из которых добавили образцы железа и меди.

После завершения всех реакций массы растворов оказались равны. Определите, масса какого из образцов была больше. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
Ответ. $m(\text{Fe}) > m(\text{Cu})$.

6. Одинаковые по массе образцы магния и меди растворили в концентрированной азотной кислоте. Определите соотношение объемов выделившихся газов.
Ответ. $V(\text{NO}) : V(\text{NO}_2) = 1 : 3$.
7. Вещество, образовавшееся на катоде при электролизе расплава хлорида меди(II), прореагировало с серой. Продукт обработали концентрированной азотной кислотой и выделившийся газ пропустили через раствор гидроксида бария. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
8. Медную стружку растворили в разбавленной азотной кислоте, раствор нейтрализовали гидроксидом калия. Выделившееся вещество голубого цвета отделили и прокалили, после чего оно почернело. Затем продукт повторно прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
9. Газ, выделяющийся при растворении меди в горячей концентрированной азотной кислоте, может взаимодействовать как с газом, выделяющимся при обработке меди горячей концентрированной серной кислотой, так и с медью. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
10. К порошкообразному веществу черного цвета добавили раствор разбавленной серной кислоты и нагрели. В полученный раствор голубого цвета приливали раствор гидроксида натрия до прекращения выделения осадка. Осадок отфильтровали, прокалили, а затем нагрели в атмосфере водорода, в результате чего образовалось вещество красного цвета. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. Медный купорос растворили в воде и внесли в раствор карбоната натрия, при этом наблюдали выделение газа и выпадение осадка. Осадок отфильтровали, прокалили и растворили в соляной кислоте. При пропускании сернистого газа через полученный раствор выпал белый осадок, представляющий собой бинарное соединение. Напишите уравнения четырех описанных реакций.
12. Смесь порошков алюминия и кадмия обработали избытком раствора $CuCl_2$. После завершения всех реакций масса раствора осталась прежней. Определите соотношение количеств веществ и их массовые доли в исходной смеси металлов.
Ответ. $n(\text{Al}) : n(\text{Cd}) = 1 : 1{,}44$; $\omega(\text{Al}) = 14{,}2\%$, $\omega(\text{Cd}) = 85{,}8\%$.
13. Смесь меди и карбоната калия растворили в концентрированной азотной кислоте. После завершения всех реакций масса полученного раствора оказалась равной массе исходного раствора. Сравните объемы выделившихся газов.
Ответ. $V(\text{NO}_2) : V(\text{CO}_2) = 6{,}72$.
14. Раствор содержит сульфат меди(II), хлорид калия и нитрат цезия. Молярная концентрация ионов калия в три раза больше молярной концентрации ионов меди. Раствор подвергли электролизу до пол-

ного выделения хлора. Определите реакцию среды в растворе после электролиза.
Ответ. Щелочная среда.

15. Раствор, содержащий по 0,2 моль сульфата меди(II), хлорида натрия и нитрата рубидия, подвергли электролизу до полного выделения меди. Определите объемы газов, выделившихся на электродах, количества веществ и реакцию среды в полученном растворе.
Ответ. $V(Cl_2) = 2{,}24$ л, $V(O_2) = 1{,}12$ л; $n(Na_2SO_4) = 0{,}1$ моль, $n(H_2SO_4) = 0{,}1$ моль, $n(Rb_2SO_4) = 0{,}2$ моль, кислая реакция среды.
16. Равные объемы растворов нитрата серебра и сульфата меди были подвергнуты электролизу до полного осаждения металлов. После электролиза объемы газов, выделившихся на аноде, оказались одинаковыми. Определите соотношение молярных концентраций солей в исходных растворах.
Ответ. 2 : 1.
17. Какую массу медного купороса и какой объем воды нужно взять для приготовления 200 г 15%-го раствора $CuSO_4$?
Ответ. $m(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 46{,}9$ г; $V(H_2O) = 153{,}1$ мл.
18. Смесь порошков металлов, содержащих 0,02 моль железа и 0,01 моль кадмия, обработали избытком раствора сульфата меди(II). Рассчитайте изменение массы раствора после завершения всех реакций при условии полного растворения металлов.
Ответ. Масса уменьшилась на 0,32 г.
19. Смесь двух из трех веществ (карбонат калия, сульфит натрия, медь) массой 63 г обработали избытком концентрированной серной кислоты. Определите состав выделившегося при этом газа в объемных долях, если известно, что при обработке третьего вещества такой же массы выделяется тот же объем газа.
Ответ. $\varphi(CO_2) = 83{,}78$, $\varphi(SO_2) = 16{,}22$.
20. Смесь хлорида аммония и кремния массой 16,3 г растворили в избытке раствора NaOH. Полученные газы пропустили над нагретым оксидом меди, в результате получили 44,8 г меди. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(NH_4Cl) = 65{,}44\%$, $\omega(Si) = 35{,}56\%$.
21. Медную пластину массой 5 г погрузили в 100 г 20%-го раствора нитрата серебра. Через некоторое время масса пластины увеличилась до 8 г. Определите массу серебра, выделившегося на пластине, и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
Ответ. $m(Ag) = 4{,}26$ г; $\omega(AgNO_3) = 13{,}76\%$, $\omega(Cu(NO_3)_2) = 3{,}8\%$.
22. В 40%-й водный раствор сульфата меди массой 300 г погрузили пластинку из кадмия. Через некоторое время пластинку вынули из раствора. Масса раствора увеличилась на 10 г. Определите массу меди, выделившейся на пластинке.
Ответ. 13,3 г.
23. Свинцовую пластину выдерживали некоторое время в 188 г 30%-го раствора нитрата меди(II). В результате масса пластины уменьшилась на 21,45 г. Определите массу меди, выделившейся на пластине, и массовые доли веществ в образовавшемся растворе.
Ответ. $m(Cu) = 9{,}6$ г; $\omega(Cu(NO_3)_2) = 13{,}46\%$, $\omega(Pb(NO_3)_2) = 23{,}7\%$.

24. После погружения медной монеты массой 10 г в раствор нитрата серебра объемом 38 мл ($\rho = 1{,}316$ г/мл) с массовой долей соли 17% масса нитрата серебра уменьшилась в два раза. Какой стала масса монеты?
Ответ. 11,9 г.
25. При электролизе 500 г раствора сульфата меди с массовой долей соли 20% выделилось 5,6 л (н. у.) кислорода. Определите массовые доли веществ в растворе после электролиза.
Ответ. $\omega(CuSO_4) = 4{,}35\%$, $\omega(H_2SO_4) = 10{,}65\%$.
26. В результате электролиза 400 мл 20%-го раствора $CuSO_4$ с плотностью 1,2 г/мл на аноде выделилось 4,48 л газа (н. у.). Определите массы веществ, выделившихся на электродах, и массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $m(Cu) = 25{,}6$ г, $m(O_2) = 6{,}4$ г; $\omega(CuSO_4) = 7{,}14\%$, $\omega(H_2SO_4) = 8{,}75\%$.
27. В результате термического разложения смеси нитратов серебра и меди образовалась газовая смесь с плотностью по воздуху 1,4655. Определите массовые доли веществ в исходной смеси солей.
Ответ. $\omega(AgNO_3) = 47{,}49\%$, $\omega(Cu(NO_3)_2 = 52{,}51\%$.
28. В результате термического разложения смеси нитратов калия и меди выделилось 8,4 л газа (н. у.). Определите массу исходной смеси солей, если известно, что в ней массовая доля азота как элемента составила 14,302%.
Ответ. 44,05 г.
29. Газ, выделившийся при нагревании меди в избытке концентрированной серной кислоты, пропустили через 18,2 мл раствора сульфита натрия с массовой долей соли 9,44% и плотностью 1,1 г/мл. При этом образовался раствор двух солей с равными массовыми долями. Определите массу растворившейся меди и массовые доли солей в конечном растворе.
Ответ. $m(Cu) = 0{,}3622$ г; $\omega(NaHSO_3) = \omega(Na_2SO_3) = 5{,}776\%$.
30. В результате электролиза 400 г раствора сульфата меди(II) с массовой долей соли 5% масса раствора уменьшилась на 8 г. Определите массовые доли веществ в оставшемся растворе и количества веществ, выделившихся на электродах.
Ответ. $\omega(CuSO_4) = 1{,}046\%$, $\omega(H_2SO_4) = 2{,}5\%$; $n(Cu) = 0{,}1$ моль, $n(O_2) = 0{,}05$ моль.
31. При взаимодействии 6,4 г неизвестного металла с концентрированным раствором кислоты образуется соль металла(II) и выделяется 4,48 л газа (н. у.), содержащего 30,43% азота и 69,57% кислорода. Относительная плотность газа по водороду равна 23. Назовите неизвестный металл.
Ответ. Cu.

24.7. Подгруппа IIB. Цинк, ртуть

Подгруппа IIB состоит из цинка (Zn), кадмия (Cd), ртути (Hg) и коперниция (Cn). Валентными у этих элементов являются ns^2-электроны. Устойчивая степень окисления для всех элементов — +2.

24.7.1. Цинк

Цинк — металл серебристого цвета, пластичный, на воздухе покрывается оксидной пленкой, предохраняющей его от дальнейшего окисления. Природные соединения цинка: ZnS — цинковая обманка; $ZnCO_3$ — цинковый шпат. Для получения цинка руды сначала обжигают, а затем восстанавливают полученный оксид цинка:

$$2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO + 2SO_2\uparrow$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + CO_2\uparrow$$

$$ZnO + C \xrightarrow{t^\circ} Zn + CO\uparrow$$

Химические свойства цинка

При повышенной температуре цинк реагирует с неметаллами — кислородом, галогенами, серой, фосфором:

$$2Zn + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO$$
$$Zn + Cl_2 \xrightarrow{t^\circ} ZnCl_2$$
$$Zn + S \xrightarrow{t^\circ} ZnS$$
$$3Zn + 2P \xrightarrow{t^\circ} Zn_3P_2$$

Из воды и кислот цинк восстанавливает водород:

$$Zn_{\text{(раскал.)}} + H_2O \rightarrow ZnO + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Цинк реагирует с серной и азотной кислотами, причем в зависимости от концентрации кислот образуются различные продукты их восстановления:

$$3Zn + 8HNO_{3\,\text{(конц.)}} \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_{3\,\text{(разб.)}} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$$

$$5Zn + 12HNO_{3\,\text{(разб.)}} \rightarrow 5Zn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$$

$$4Zn + 10HNO_{3\,\text{(сильно разб.)}} \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$Zn + 2H_2SO_{4\,\text{(конц.)}} \rightarrow ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_{4\,\text{(менее конц.)}} \rightarrow 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_{4\,\text{(ср. конц.)}} \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

$$Zn + H_2SO_{4\,\text{(разб.)}} \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Металл растворяется в растворах щелочей с образованием тетрагидроксоцинкатов, а при сплавлении образуются метацинкаты:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O \xrightarrow{\text{в растворе}} Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$$

Вторая реакция идет в присутствии следов воды или оксида цинка.

За счет комплексообразования цинк медленно растворяется даже в растворе аммиака:

$$Zn + 4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow + 2H_2O$$

Соединения цинка

Оксид цинка, ZnO, — белое кристаллическое вещество, образующееся при окислении металла или при разложении соединений:

$$2Zn + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2ZnO$$

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + H_2O\uparrow$$

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + CO_2\uparrow$$

Оксид цинка проявляет амфотерные свойства, легко растворяется в кислотах, взаимодействует с основными оксидами и щелочами:

$$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$$

$$ZnO + Na_2O \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2$$

$$ZnO + 2NaOH + H_2O \xrightarrow{\text{в растворе}} Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$ZnO + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2 + H_2O\uparrow$$

Оксид цинка легко восстанавливается до металла:

$$ZnO + C \xrightarrow{t^\circ} Zn + CO\uparrow$$

Гидроксид цинка, $Zn(OH)_2$, — амфотерный гидроксид, который получают действием щелочей на растворимые соли цинка:

$$ZnCl_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

Он растворяется в кислотах и щелочах, разлагается при нагревании:

$$Zn(OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{в растворе}} Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \xrightarrow{\text{сплавление}} Na_2ZnO_2 + 2H_2O\uparrow$$

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{t^\circ} ZnO + H_2O\uparrow$$

От алюминия цинк отличается тем, что образует комплекс с аммиаком и осаждается в виде карбоната, а не гидроксида в реакциях с растворимыми карбонатами:

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

$$ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3\downarrow + 2NaCl$$

24.7.2. Ртуть

Ртуть — серебристо-белый металл, при комнатной температуре находится в жидком состоянии. Природное соединение: HgS — киноварь, красного цвета.

Растворы солей ртути $HgCl_2$ и $Hg(CN)_2$ не проводят электрический ток из-за высокой степени ковалентности связей Hg–Cl и Hg–CN.

Ртуть реагирует с порошком серы и с хлоридом железа(III), эти реакции используются для нейтрализации ртути при ее разливе:

$Hg + S \rightarrow HgS$

$Hg + 2FeCl_3 \rightarrow HgCl_2 + 2FeCl_2$

Ртуть растворяется в азотной кислоте с образованием двух нитратов в зависимости от соотношения количества металла и кислоты:

$Hg + 4HNO_3 \rightarrow Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$

$Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$

Полученные соли при действии щелочей выделяют оксиды:

$Hg(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow HgO\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_2O$

$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow HgO\downarrow + Hg\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_2O$

Соли ртути(I) проявляют двойственность в окислительно-восстановительных реакциях:

$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg + Hg^{2+}$

Чтобы избежать диспропорционирования, в растворы солей ртути(I) добавляют металлическую ртуть.

Из растворов нитратов ртути(II) хлоридом натрия осаждается хлорид ртути(II) — сулема, при действии на это соединение аммиаком образуется белый осадок амидохлорида ртути (белый преципитат):

$Hg(NO_3)_2 + 2NaCl \rightarrow HgCl_2\downarrow + 2NaNO_3$

$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + NH_4Cl$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций и укажите окислитель и восстановитель.
   1) $Zn + HNO_{3\,(конц.)} \xrightarrow{t^\circ} \ldots + NO_2 + \ldots$
   2) $Zn + HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Zn(NO_3)_2 + N_2O + \ldots$
   3) $Zn + HNO_{3\,(разб.)} \rightarrow \ldots + N_2 + \ldots$
   4) $Zn + HNO_{3\,(сильно\ разб.)} \rightarrow \ldots + \ldots + H_2O$
   5) $Zn + H_2SO_{4\,(конц.)} \rightarrow ZnSO_4 + \ldots + H_2O$
   6) $Zn + H_2SO_{4\,(менее\ конц.)} \rightarrow \ldots + S + \ldots$
   7) $Zn + H_2SO_{4\,(ср.\ конц.)} \rightarrow \ldots + H_2S + \ldots$
   8) $Zn + NaOH + \ldots \xrightarrow{в\ растворе} \ldots + H_2$
   9) $Zn + NaOH \xrightarrow{сплавление} Na_2ZnO_2 + \ldots$
   10) $Hg + 4HNO_{3\,(конц.)} \rightarrow Hg(NO_3)_2 + \ldots + \ldots$
   11) $Zn + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + \ldots + \ldots + H_2O$
   12) $Zn + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + \ldots + \ldots + H_2O$
2. Осуществите следующие превращения (реакции не должны повторяться):
   1) $Zn \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow ZnO \rightarrow Zn$
   2) $Zn \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow K_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow$ $\rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO \rightarrow Zn$

3) $Zn \to Na_2[Zn(OH)_4] \to Na_2ZnO_2 \to ZnCl_2 \to Zn(NO_3)_2 \to ZnSO_4 \to$
$\to ZnS \to ZnO$
4) $ZnO \to K_2[Zn(OH)_4] \to Zn(NO_3)_2 \to Zn(OH)_2 \to ZnO \to ZnCl_2 \to$
$\to ZnCO_3 \to ZnO \to ZnSO_4 \to Zn \to Zn_3P_2 \to ZnCl_2$

3. После прокаливания смеси цинка и карбоната кальция в избытке кислорода масса твердого остатка оказалась в 1,3 раза меньше массы исходной смеси. Определите соотношение количеств веществ в исходной смеси.
Ответ. $n(Zn) : n(CaCO_3) = 1 : 1{,}482$.
4. После прокаливания смеси нитратов цинка и натрия масса твердых веществ уменьшилась в 1,8267 раз. Определите состав исходной смеси нитратов в массовых долях.
Ответ. $\omega(Zn(NO_3)_2) = 68{,}98\%$, $\omega(NaNO_3) = 31{,}02\%$.
5. Смесь порошков цинка и магния обработали избытком раствора нитрата кобальта(II). После реакции масса раствора не изменилась. Определите массовые доли металлов в смеси.
Ответ. $\omega(Mg) = 5{,}95\%$, $\omega(Zn) = 94{,}05\%$.
6. Два из трех нитратов (натрия, цинка и серебра) смешали. При прокаливании смеси и оставшегося нитрата были получены газовые смеси с одинаковой молярной массой. Определите, какие нитраты смешали и каковы массовые доли нитратов в смеси.
Ответ. $\omega(NaNO_3) = 31{,}02\%$, $\omega(Zn(NO_3)_2) = 68{,}98\%$.
7. Напишите по два примера уравнений химических реакций в молекулярном и ионном виде с участием хлорида цинка, в которых реализуется: а) один признак необратимости химических процессов; б) сразу два признака необратимости.
8. Напишите уравнения химических реакций, которые протекают при растворении сульфида цинка в соляной кислоте, пропускании полученного газа через подкисленный раствор перманганата калия и растворении при нагревании полученного твердого вещества в разбавленной азотной кислоте.
9. Напишите уравнения химических реакций, которые протекают при растворении карбонатов цинка и железа(II) в концентрированной азотной кислоте, дальнейшем добавлении к ним избытка щелочи, выпаривании и прокаливании сухого остатка.
10. Нитрат цинка прокалили, продукт реакции при нагревании обработали раствором гидроксида натрия. Через образовавшийся раствор пропускали углекислый газ до прекращения выделения осадка, после чего в полученную смесь добавили избыток концентрированного раствора аммиака. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
11. Цинк растворили в сильно разбавленной азотной кислоте и добавили в избыток раствора гидроксида калия, получив прозрачный раствор. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Цинк растворили при нагревании в растворе гидроксида натрия. В полученный раствор небольшими порциями добавляли азотную кислоту до образования осадка. Осадок отделили, растворили в разбавленной азотной кислоте, раствор осторожно выпарили, а остаток прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

13. Цинк растворили в концентрированной серной кислоте. Выделившийся газ пропустили через раствор ацетата свинца(II), осадок отделили, подвергли обжигу, а образовавшийся газ пропустили в водный раствор перманганата калия. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
14. Цинк растворили в концентрированной серной кислоте. Образовавшуюся соль выделили, растворили в воде, в раствор же добавили нитрат бария. После отделения осадка в раствор внесли магниевую стружку, раствор профильтровали, фильтрат выпарили и прокалили. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Навеску смеси оксида меди(II) и оксида цинка разделили на две равные части. Для полного растворения первой части потребовалось 150 г 9,8%-й серной кислоты. Ко второй части добавили 0,5 М раствор гидроксида натрия; смесь растворилась частично, при этом было израсходовано 400 мл щелочи. Определите массовые доли оксидов в исходной смеси (в %).
Ответ. $\omega(ZnO) = 66{,}9\%$, $\omega(CuO) = 33{,}1\%$.
16. Смесь порошков магния и цинка прореагировала со 150 мл 12,05%-го раствора соляной кислоты ($\rho = 1{,}05$ г/мл). На реакцию с такой же массой смеси расходуется 38 мл 20%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}2$ г/мл). Определите массовые доли металлов в исходной смеси.
Ответ. $\omega(Zn) = 67{,}92\%$, $\omega(Mg) = 32{,}08\%$.
17. К 22,5 г галогенида цинка добавили 100 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией NaOH 2,4 моль/л, при этом первоначально выпавший осадок частично растворился. Масса оставшегося осадка оказалась равной 7,92 г. Назовите галогенид.
Ответ. $ZnBr_2$.
18. Образец нитрида цинка массой 2,23 г обработали 80 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 1 моль/л и плотностью 1,2 г/мл, затем в раствор внесли 40 г 10%-го раствора гидроксида натрия, в результате чего выделилось 448 мл газа (н. у.). Определите массу выпавшего осадка и массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $m[Zn(OH)_2] = 1{,}98$ г; $\omega(NaCl) = 3{,}44\%$, $\omega(Na_2[Zn(OH)_4]) = 1{,}32\%$.
19. Цинк растворили в 81,67 мл 60%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,2 г/мл. В результате выделилось 2,8 л (н. у.) смеси двух газов с плотностью 1,379. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $\omega(H_2SO_4) = 3{,}9\%$, $\omega(ZnSO_4) = 64\%$.
20. После электролиза 250 г раствора нитрата ртути(II) с массовой долей соли 19,5% масса раствора уменьшилась на 8,64%. Определите массы веществ, выделившихся на электродах, и молярные концентрации веществ в конечном растворе, если его плотность составила 1,06 г/мл.
Ответ. $m(Hg) = 20$ г, $m(O_2) = 1{,}6$ г; $c(Hg(NO_3)_2) = 0{,}23$ моль/л, $c(HNO_3) = 0{,}93$ моль/л.
21. К 28,08 мл раствора нитрата ртути с массовой долей соли 25% и плотностью 1,25 г/мл добавили 19,67 г раствора фосфата калия с концентрацией 1,2 моль/л и плотностью 1,18 г/мл. Определите

массу выпавшего осадка и массовые доли веществ в полученном растворе.

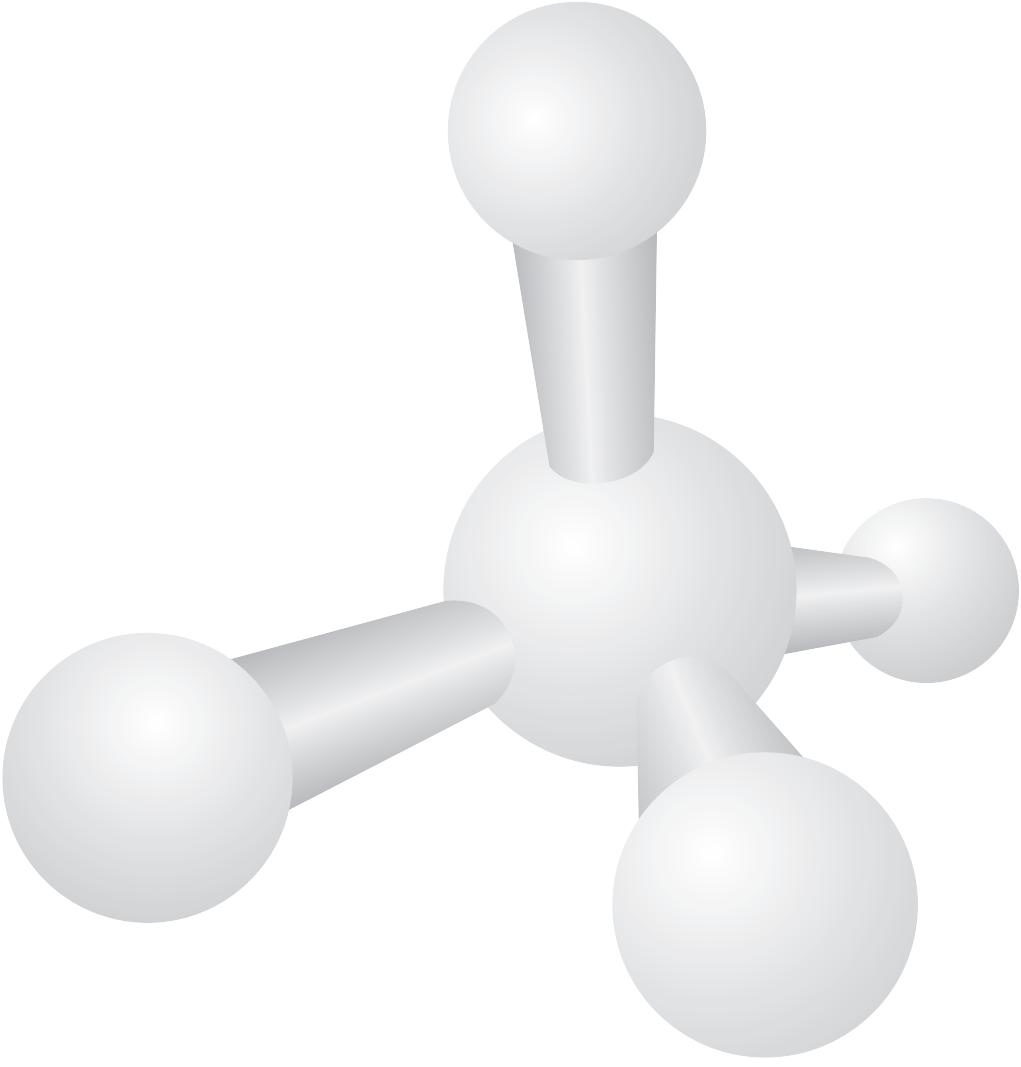
Ответ. $m(Hg_3(PO_4)_2) = 7{,}13$ г; $\omega(KNO_3) = 11{,}4\%$, $\omega(K_3PO_4) = 0{,}89\%$.

22. При обжиге на воздухе 29,1 г соли двухвалентного металла получили смесь двух оксидов, один из которых является газом. Известно, что такое же количество газообразного оксида выделяется при нагревании концентрированной серной кислоты с 19,2 г меди. Второй оксид массой 24,3 г, содержащий 80,25% металла(II), растворили в соляной кислоте и добавили в реакционную смесь раствор гидроксида натрия. Образовавшийся раствор с осадком разлили в две пробирки. В одну из пробирок добавили соляную кислоту, а в другую — раствор гидроксида натрия. В обеих пробирках осадок растворился. Определите формулу исходной соли. Объясните все наблюдаемые явления, запишите уравнения соответствующих химических реакций.

Ответ. ZnS.

ЧАСТЬ III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Глава 25

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

25.1. Классификация органических соединений

Для современной органической химии важнейшими являются вопросы классификации и номенклатуры (построения названия), так как объектами ее изучения являются миллионы соединений. В основе классификации органических соединений лежат два основных признака: строение углеводородного скелета и наличие функциональной группы.

По строению углеводородного скелета выделяют соединения:

— **ациклические** ($CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, бутан),

— **карбоциклические** (, циклобутан),

— **гетероциклические** (, тетрагидрофуран).

По степени насыщенности:

— **насыщенные** (алканы, циклоалканы)

— **ненасыщенные** (алкены, алкины, диены)

— **ароматические** (арены)

По наличию функциональной группы:

— **углеводороды**,

— **их производные**.

Функциональная группа — атом или группа атомов, определяющие химические свойства и принадлежность вещества к определенному классу соединений. Как правило, функциональная группа содержит хотя бы один гетероатом (гетероатом — атом любого элемента, кроме углерода или водорода), но иногда к функциональным группам относят и кратные связи (C=C и C≡C).

Органический радикал — остаток молекулы органического соединения после удаления одного или нескольких атомов водорода. При этом остается свободным соответствующее число валентностей (R–, –R– и т. д.).

Органические соединения в зависимости от природы функциональных групп, присутствующих в их молекулах, делят на следующие классы:

углеводороды — вещества, молекулы которых состоят только из атомов углерода и водорода, функциональная группа отсутствует (R–H);

галогенопроизводные углеводороды — вещества, в состав молекул которых входит один или несколько атомов галогена (R–F, R–Cl;

спирты — вещества, в которых гидроксильная группа связана с sp^3-гибридизованным атомом углерода (R–OH);

фенолы — вещества, в которых гидроксильная группа связана с бензольным кольцом (Ar–OH);

простые эфиры — вещества, в которых алкокси- или ароксигруппа связана с органическим радикалом (R–O–R, R–O–Ar или Ar–O–Ar);

амины — производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены на органический радикал ($R-NH_2$, R_2NH или R_3N);

нитросоединения — вещества, которые содержат нитрогруппу, связанную с органическим радикалом ($R-NO_2$);

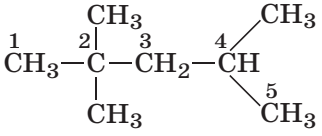
альдегиды — вещества, которые содержат карбонильную группу, связанную с радикалом и атомом водорода $\left(R-C\begin{matrix}=O\\ H\end{matrix}\right)$;

кетоны — вещества, которые содержат карбонильную группу, связанную с двумя органическими радикалами $\left(R-C\begin{matrix}=O\\ R\end{matrix}\right)$;

карбоновые кислоты — вещества, которые содержат карбоксильную группу, связанную с органическим радикалом $\left(R-C\begin{matrix}=O\\ OH\end{matrix}\right)$.

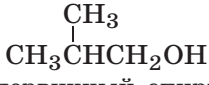
Соединения, принадлежащие к одному классу и обладающие близкими химическими свойствами, образуют ***гомологический ряд***, члены которого называются ***гомологами***. Каждый последующий член ряда отличается от предыдущего на *гомологическую разность* — группу CH_2. Каждый гомологический ряд имеет свою общую формулу, например C_nH_{2n+2} — алканы.

Первичный атом углерода — атом C, связанный только с одним другим углеродным атомом; ***вторичный атом углерода*** — атом C, связанный с двумя другими углеродными атомами; ***третичный*** — с тремя; ***четвертичный*** — с четырьмя.

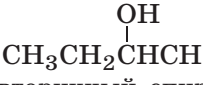


В приведенной в качестве примера формуле углеводорода 1 и 5 — первичные, 3 — вторичный, 4 — третичный, 2 — четвертичный атомы углерода.

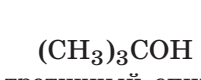
Для спиртов, галогенопроизводных и нитросоединений понятия *первичный*, *вторичный* и *третичный* используются для обозначения атома углерода, который соединен с функциональной группой:



первичный спирт (изобутиловый спирт)

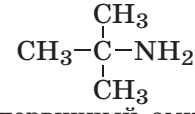


вторичный спирт (*втор*-бутиловый спирт)



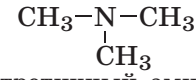
третичный спирт (*трет*-бутиловый спирт)

Для аминов те же понятия используются для обозначения того, сколько атомов водорода в аммиаке замещено на органический радикал:



первичный амин (*трет*-бутиламин)

вторичный амин (метилэтиламин)



третичный амин (триметиламин)

Важным понятием в органической химии является изомерия. ***Изомеры*** — химические соединения, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, одинаковую молярную массу, но различающиеся по строению. В каждом классе соединений будут подробно разбираться те или иные типы изомерии; их разновидности иллюстрирует таблица 25.1.

Таблица 25.1

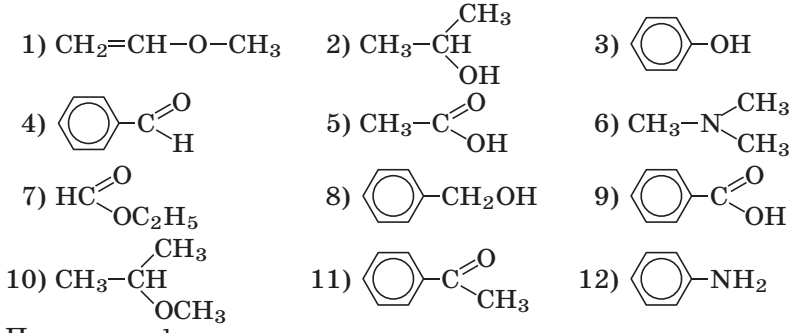
Типы изомерии

<table>
<tr><td rowspan="12">Изомеры</td><td colspan="2">Структурные (изомеры строения)</td><td colspan="3">По углеродному скелету</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">По положению кратной связи</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">По положению функциональной группы</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="3">Межклассовые (по функциональным группам)</td></tr>
<tr><td rowspan="9">Пространственные (стереоизомеры)</td><td rowspan="3">Конформационные *)</td><td colspan="3">Заслоненная</td></tr>
<tr><td colspan="2">Заторможенная</td><td>Скошенная (гош)</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>Анти</td></tr>
<tr><td rowspan="6">Конфигурационные</td><td rowspan="2">Энантиомеры</td><td colspan="2">D, L</td></tr>
<tr><td colspan="2">R, S</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Диастереомеры</td><td colspan="2">π-Диастереомеры (цис-, транс- или Z, E относительно плоскости π-связи)</td></tr>
<tr><td rowspan="3">σ-Диастереомеры</td><td rowspan="2">цис-, транс- или Z, E относительно плоскости цикла</td></tr>
<tr><td rowspan="2">соединения, имеющие более одного асимметрического атома</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td></tr>
</table>

*) Конформации можно считать изомерами (конформерами), если они достаточно медленно превращаются друг в друга и могут быть разделены.

Упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы: а) любого циклического спирта; б) простейшего кетона; в) любого сложного эфира; г) любого простого эфира; д) простейшего альдегида; е) любого амина.
2. Определите класс органических соединений.



3. Приведите формулы всех возможных изомеров метилэтилового эфира, бутадиена-1,3, пропена, изопропилбензола.

25.2. Номенклатура органических соединений

Название органическому соединению присваивается по системе правил, соответствующих конкретной номенклатуре. Для начала остановимся на некоторых важных понятиях.

Тривиальное название — исторически сложившееся название соединения, обычно не связанное с его химическим строением.

Родоначальная структура (***родоначальное название***) — органическое соединение, на базе которого по определенным законам строится название более сложного соединения.

Заместитель — атом или группа атомов, замещающие атомы водорода в родоначальной структуре.

Характеристическая группа — термин, практически эквивалентный понятию *заместитель* (углеводородные заместители часто не считают характеристическими группами).

Локант — цифра или буква, указывающая на положение заместителя в родоначальной структуре.

Умножающий префикс — приставки «ди-», «три-», «тетра-» и т. д., указывающие число одинаковых заместителей.

25.2.1. Радикально-функциональная номенклатура

В данной системе используются названия органических радикалов, функциональных групп, классов соединений, а также тривиальные названия (табл. 25.2).

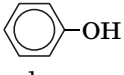
В качестве локантов используются греческие буквы (α, β, γ, δ, ε, ω) или префиксы «орто-», «мета-», «пара-» (для производных бензола). При наличии нескольких разных заместителей они приводятся в алфавитном порядке. Перечисление локантов начинается с атома углерода, ближайшего к функциональной группе.

Таблица 25.2

Названия некоторых органических соединений и радикалов

Соединение	Название	Радикал	Название
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан	$CH_3-CH_2-CH_2-$	Пропил
		$(CH_3)_2CH-$	Изопропил
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Бутан	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$	Бутил
$CH_3-CH(CH_3)-CH_3$	Изобутан	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-$	Изобутил
		$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$	*Втор*-бутил
		$(CH_3)_3C-$	*Трет*-бутил
C_5H_{12}	Пентан		
C_6H_{14}	Гексан		
C_7H_{16}	Гептан		
C_8H_{18}	Октан		
C_9H_{20}	Нонан		
$C_{10}H_{22}$	Декан		
$CH_2=CH_2$	Этилен	$CH_2=CH-$	Винил
$CH_3-CH=CH_2$	Пропилен	$CH_2=CH-CH_2-$	Аллил
$CH\equiv CH$	Ацетилен	$CH\equiv C-$	Этинил
	Бензол		Фенил
	Толуол		Бензил
	Формальдегид		Формил
	Ацетальдегид		Ацетил
	Ацетон		Ацетонил

Ароматические соединения:

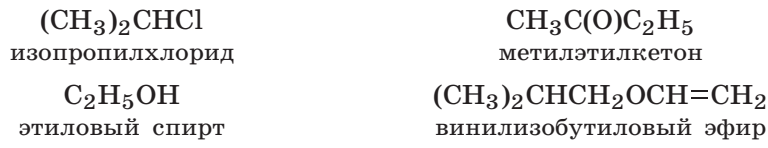


фенол анилин бензальдегид бензойная кислота

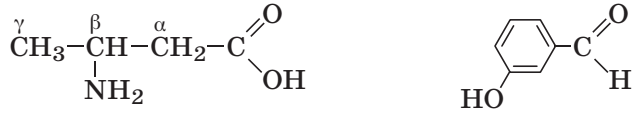
Варианты построения названия

1. Для симметричных углеводородов — как удвоенный радикал:

2. Для соединений с одной функциональной группой (галогенопроизводные, спирты, амины, кетоны, простые эфиры) название радикала соединяют с названием класса:



3. Для более сложных соединений, например включающих две функциональные группы, за основу берут вещество, имеющее тривиальное название (родоначальную структуру); положение заместителей указывают либо греческими буквами, либо префиксами «орто-», «мета-», «пара-»:

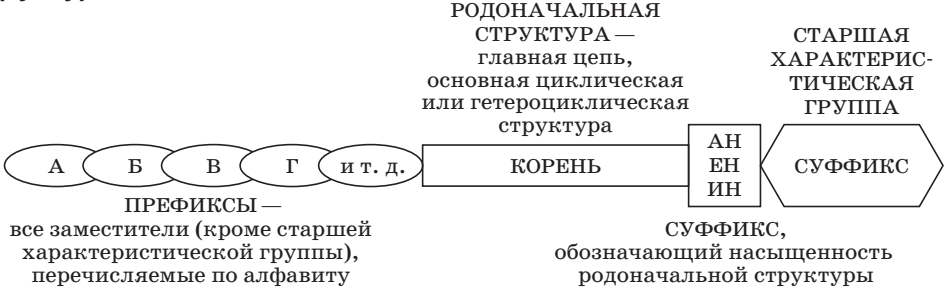


Некоторые тривиальные названия кислот

HCOOH — муравьиная,
CH_3COOH — уксусная,
C_2H_5COOH — пропионовая,
$CH_3(CH_2)_2COOH$ — масляная,
$CH_3(CH_2)_3COOH$ — валериановая,
$CH_3(CH_2)_4COOH$ — капроновая.

25.2.2. Заместительная номенклатура

Структура названия

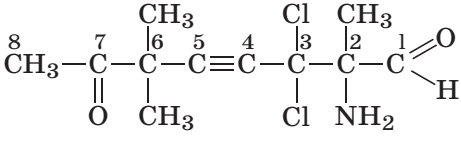


Порядок составления названия соединения по заместительной номенклатуре

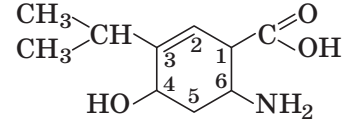
1. Выявить все имеющиеся характеристические группы.
2. Установить, какая группа является старшей (табл. 25.3). Название этой группы отражается в виде суффикса и ставится в конце названия соединения с указанием соответствующего (соответствующих) локанта (локантов). Если одинаковых характеристических групп несколько, перед суффиксом ставится умножающий префикс («ди-», «три-», «тетра-» и т. д.). Все остальные группы войдут в название соединения в виде префиксов.
3. Выбрать родоначальную структуру:
   - для *нециклических* соединений — углеводород, соответствующий самой длинной углеродной цепи, обязательно включающей старшую характеристическую группу (группы). При наличии нескольких характеристических групп, имеющих порядок старшинства, в главную цепь должно входить их максимальное число;
   - для *циклических* и *гетероциклических* соединений за родоначальную структуру обычно принимают цикл или гетероцикл.

   В ряде случаев за родоначальную структуру принимают соединение, имеющее распространенное тривиальное название (например, фенол, пенициллин и т. п.).
4. Пронумеровать главную цепь, чтобы старшая характеристическая группа получила наименьший номер. Если этот критерий не позволяет выбрать нумерацию, то применяют правило наименьших локантов — цепь или цикл нумеруют так, чтобы заместители получили наименьшие номера. Из двух возможных последовательностей локантов наименьшей считается та, в которой первой встречается цифра, меньшая, чем в другой последовательности, например, 1,2,7- меньше, чем 1,3,4-. В гетероциклических соединениях нумерацию атомов в цикле начинают с гетероатома.
5. Перечислить префиксы в алфавитном порядке с указанием локантов и использованием умножающих префиксов (умножающие префиксы не влияют на алфавитную последовательность).
6. Составить полное название соединения (локанты перечисляются через запятую, между локантами, префиксами и суффиксами ставится дефис. Локанты ставятся перед префиксами и после суффиксов).

Примеры названий по заместительной номенклатуре



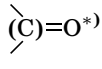
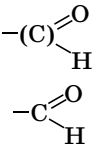
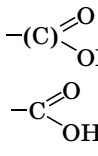
2-амино-2,6,6-триметил-7-оксо-3,3-дихлороктин-4-аль



6-амино-4-гидрокси-3-изопропилциклогексен-2-карбоновая кислота

Таблица 25.3

Названия и старшинство заместителей и характеристических групп

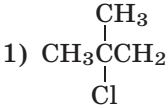
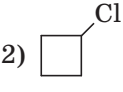
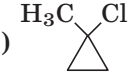
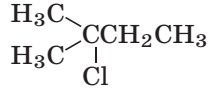
Заместитель или характеристическая группа		Название	
		префикс	**суффикс**
тип I — характеристические группы и углеводородные радикалы, указываемые только в префиксах (не имеют старшинства, перечисляются по алфавиту)			
Углеводородный радикал	−R	алкил арил	—
Фтор Хлор Бром Йод	−F −Cl −Br −I	фтор хлор бром йод	—
Нитрогруппа	$-NO_2$	нитр	—
Алкоксильная группа	−O−R	алкокси	—
Монозамещенная аминогруппа	RNH−	алкиламино	—
Дизамещенная аминогруппа		диалкиламино	—
тип II — характеристические группы, указываемые в префиксах (перечисляются по алфавиту наряду с группами типа I) или в суффиксах (самая старшая группа). При наличии одной из этих групп суффикс обязателен (группы расположены в порядке возрастания старшинства)			
Аминогруппа	$-NH_2$	амино	амин
Гидроксильная группа	−OH	гидрокси	ол
Карбонильная группа (в кетонах)		оксо	он
Карбонильная группа (в альдегидах)		оксо (формил)**	аль (карбальдегид)**
Карбоксильная группа		карбокси	овая кислота (карбоновая кислота)**

*) Здесь и ниже атом углерода, указанный в скобках, входит в родоначальную структуру.

**) Названия в скобках применяются в тех случаях, когда атом углерода функциональной группы не входит в главную цепь.

Упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы соединений, названия которых приведены по заместительной номенклатуре:
   1) метилпропан
   2) 2-метилпропен
   3) 2-метилпентандиовая кислота
   4) 2-метилбутен-2-ол-1
   5) 2-гидрокси-3-метилгександиовая кислота
2. Назовите по заместительной номенклатуре следующие вещества:
   1) $CH_3CH_2CH_2NH_2$
   2) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
   3) $CH_3CH_2CH_2C(O)H$
   4) $HO{-}CH_2CH_2{-}NH_2$
   5) $HO{-}CH_2CH_2CH_2C(O)OH$
   6) $HC(O)CH_2CH(OH)CH_2NH_2$
3. Напишите структурные формулы соединений, названия которых приведены по радикально-функциональной номенклатуре:
   1) метилбромид
   2) этиловый спирт
   3) метилэтиловый эфир
   4) гидроксиацетон
   5) *мета*-аминобензальдегид
   6) изобутиламин
   7) изопропилфенилкетон
   8) β-гидроксимасляная кислота
   9) *пара*-нитроанилин
   10) винилэтилкетон
   11) аллилфениловый эфир
   12) дивинил
4. Назовите соединения по радикально-функциональной номенклатуре:
   1) $CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3$
   2) $CH_3CH(Cl)CH_3$
   3) $CH_2{=}CHCH_2OCH_2C_6H_5$
   4) $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$
   5) $ClCH_2CH_2COOH$
   6) $NH_2CH_2CH_2CH_2COOH$
   7) $CH_3CH(OH)COOH$
   8) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
   9) *o*-$NH_2{-}C_6H_4COOH$
   10) $CH_3CH(NH_2)COOH$
   11) $CH_3C(O)CH_2OH$
   12) $CH_2{=}CHC(O)CH{=}CH_2$
   13) $CH_3CH_2CH_2Br$
   14) $CH_2{=}CHCH_2OC_6H_5$
5. Назовите соединения по заместительной номенклатуре и укажите названия веществ, которые между собой являются: а) гомологами; б) изомерами:

   1) 
   2) 
   3) $CH_3CH{=}CClCH_3$
   4) 
   5) 

   Какие из этих веществ могут существовать в виде геометрических изомеров? Напишите формулы этих изомеров и дайте им названия.
6. Среди приведенных названий соединений выберите те, которые составлены верно:
   1) пентадиен
   2) метилбутан
   3) метилбутановая кислота
   4) 3-аминобутанол-1
   5) фенилаллиламин

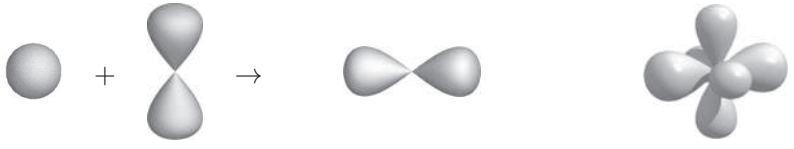
25.3. Электронное строение органических соединений

25.3.1. Геометрия органических молекул и гибридизация атомных орбиталей

Каждой атомной орбитали соответствует своя форма элементов 2-го периода. Атомные орбитали представляются в форме шара и гантелей:

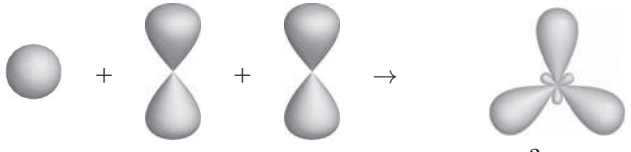
Гибридизация атомных орбиталей — математический прием, заключающийся в «смешивании» нескольких орбиталей различной формы и близкой энергии с образованием такого же числа гибридных орбиталей, соответствующих реальной геометрии молекулы. Для элементов 2-го периода гибридные орбитали имеют одинаковые форму и энергию. Различают несколько видов гибридизации, различие в которых можно понять из следующих рисунков:

— ***sp-гибридизация***:



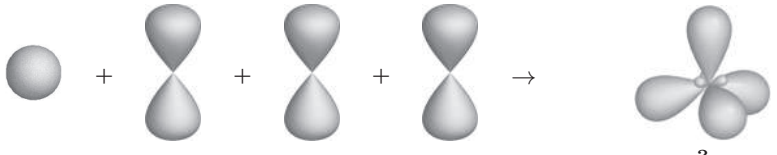
линейный фрагмент молекулы

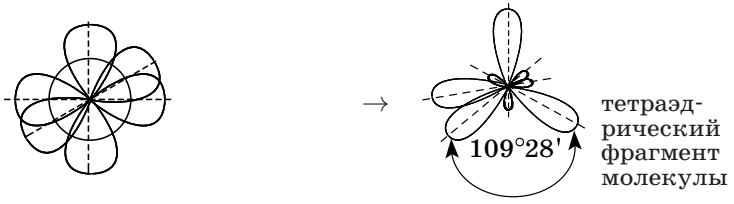
— ***sp²-гибридизация***:



плоский фрагмент молекулы

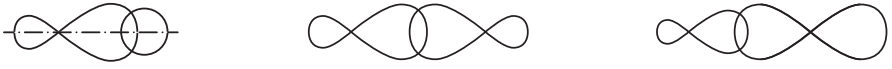
— ***sp*^{3}-*гибридизация***:





25.3.2. Химические связи в органических соединениях

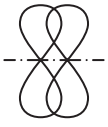
σ-*Связь* — ковалентная связь, образующаяся при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси, проходящей через центры атомов:



связь C–H связь C–C связь C–Cl

Атом углерода образует σ-связи только гибридными орбиталями. ***Одинарная*** связь — это всегда σ-связь.

π-Связь — ковалентная связь, образующаяся при боковом перекрывании двух *p*-орбиталей по обе стороны от линии, соединяющей центры атомов.



π-Связь менее прочная, более рыхлая и легче поляризуется, чем σ-связь.

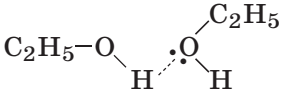
π-Связь может возникнуть только между атомами, уже связанными σ-связью.

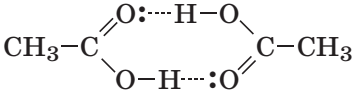
Двойная связь — сочетание одной σ- и одной π-связи.

Тройная связь — сочетание одной σ- и двух π-связей.

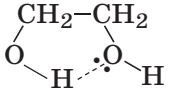
Гибридизацию атома углерода легко определить, подсчитав число связанных с ним атомов: *sp*, если их два; *sp*^{2}, если их три; *sp*^{3}, если их четыре.

Водородная связь — слабая химическая связь, возникающая между атомом водорода, связанным с электроотрицательным атомом (O, N, F), и электроотрицательным атомом, обладающим неподеленной электронной парой (O, N, F). Принято обозначать пунктирной линией:





межмолекулярные водородные связи

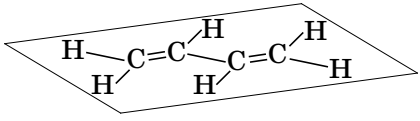


внутримолекулярная водородная связь

Сопряжение — существование единой *p*-электронной системы, образующейся в результате последовательного перекрывания трех или

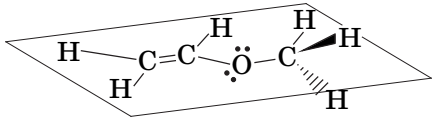
более *p*-орбиталей (образование *делокализованной* химической связи, охватывающей более двух атомов). Образование такой системы энергетически выгодно.

π,π-Сопряжение возникает при чередовании кратных и одинарных связей:



π,π-сопряжение в молекуле бутадиена-1,3

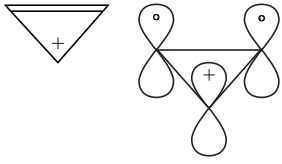
p,π-Сопряжение возникает при наличии рядом с кратной связью атома с неподеленной парой электронов:



p,**π**-сопряжение в молекуле винилметилового эфира

Ароматичность — наличие в молекуле энергетически выгодной замкнутой цепи сопряжения, включающей $(4n+2)$ *p*-электронов, где n — любое целое число (правило Хюккеля).

$n = 0$
(2 *p*-электрона):

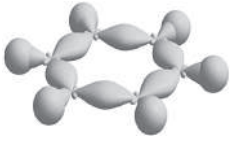


циклопропенильный катион

$n = 1$
(6 *p*-электронов):

или

бензол (C_6H_6)

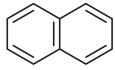


σ-связи в бензоле

p-орбитали в бензоле

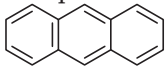
ароматическая электронная система

$n = 2$
(10 *p*-электронов):



нафталин

$n = 3$
(14 *p*-электронов):



антрацен

25.3.3. Полярность химических связей в органических соединениях

Шкала относительной электроотрицательности Полинга:

$$\underset{1,0}{Li} < \underset{2,2}{H} < \underset{2,2}{S} = \underset{2,2}{C_{sp^3}} < \underset{2,6}{I} < \underset{2,6}{Br} = \underset{2,6}{C_{sp^2}} < \underset{3,0}{Cl} = \underset{3,0}{N} < \underset{3,2}{C_{sp}} < \underset{3,5}{O} < \underset{4,0}{F}$$

Если ковалентная связь образована атомами, имеющими одинаковую электроотрицательность, то она *неполярна*, например $H_3C{-}CH_3$, $H_3C{-}SH$. Если различие в электроотрицательностях связанных атомов невелико, связь между ними *малополярна*:

$$\overset{\delta-}{H_3C}\leftarrow\overset{\delta+}{H} \qquad \overset{\delta+}{H_3C}\rightarrow\overset{\delta-}{I} \qquad \overset{\delta+}{H_3C}\rightarrow CH{=}\overset{\curvearrowright\delta-}{CH_2}$$

Поляризация σ-связей изображается стрелкой вдоль связи, поляризация π-связей — изогнутой стрелкой. Значки «δ+» и «δ−» означают частичные положительный и отрицательный заряды.

Сильно полярные связи образуются между атомами, значительно различающимися по своей электроотрицательности:

$$\overset{\delta+}{H_3C}\rightarrow\overset{\delta-}{F} \qquad \overset{\delta+}{H_3C}\rightarrow\overset{\delta-}{OH} \qquad \overset{\delta+}{C}{=}\overset{\curvearrowright\delta-}{O} \qquad -C{\equiv}C\leftarrow\overset{\delta+}{H} \qquad -\overset{\delta-}{O}\leftarrow\overset{\delta+}{H}$$

Поляризуемость связи — способность электронов связи смещаться под действием электрического поля, создаваемого другим атомом, несущим целый или частичный заряд. π-Связи поляризуются гораздо сильнее, чем σ-связи. Чем больше размеры атомов, образующих связь, тем легче она поляризуется, например поляризуемость связи углерод–галоген возрастает при переходе от C−F к C−I.

25.3.4. Электронные эффекты заместителей

Практически любую молекулу органического вещества можно представить в виде структуры-основы с присоединенными к ней заместителями (атомами или группами атомов). Для понимания общего распределения электронной плотности в молекуле и предсказания возможных свойств состоящего из этих молекул вещества важно знать, как тот или иной заместитель влияет на остальную часть молекулы, т. е. электронные эффекты заместителей.

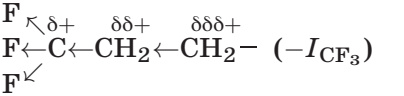
Точкой отсчета принят атом водорода — его эффект считается равным нулю. Эффект считается *положительным*, если заместитель увеличивает электронную плотность в остальной части молекулы (проявляет *электронодонорные* свойства). Эффект считается *отрицательным*, если заместитель уменьшает электронную плотность в остальной части молекулы (проявляет *электроноакцепторные* свойства).

Индуктивный эффект (I) — передача электронного эффекта заместителя по цепи σ-связей (обозначается прямой стрелкой вдоль σ-связи).

Положительным индуктивным эффектом (+*I*) обладают насыщенные углеводородные радикалы (алкилы и циклоалкилы) и атомы, несущие целый отрицательный заряд:

$$\begin{matrix} H \\ H\rightarrow C\rightarrow CH_2\rightarrow CH_2- \\ H \end{matrix}\ (+I_{CH_3}) \qquad \dot{O}\rightarrow\overset{\delta-}{R}\ (+I_{O^-})$$

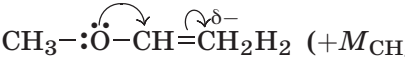
Отрицательным индуктивным эффектом (*–I*) обладают атомы, более электроотрицательные, чем углерод, а также заместители, несущие целый положительный заряд:



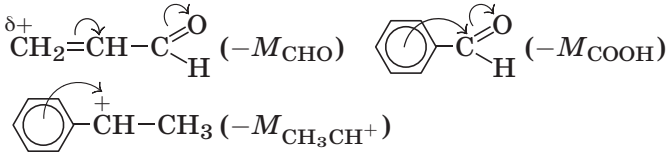
Индуктивный эффект в основном проявляется на ближайшем к заместителю атоме и быстро ослабевает по цепи σ-связей.

Мезомерный эффект (*M*) — передача электронного эффекта заместителя по цепи сопряжения (изображается изогнутой стрелкой). Возможен только в тех случаях, когда заместитель входит в систему сопряжения молекулы.

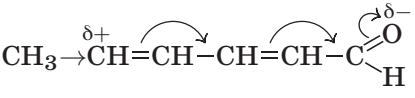
Положительным мезомерным эффектом (*+M*) обладают заместители, содержащие атом с неподеленной парой электронов, входящий в *p*, π-сопряженную систему:



Отрицательным мезомерным эффектом (*–M*) обладают заместители, входящие в систему π, π-сопряжения с остальной частью молекулы и имеющие электроотрицательный атом на конце этой системы, или заместители, имеющие вакантную (пустую) *p*-орбиталь, входящую в *p*, π-сопряжение с остальной частью молекулы:

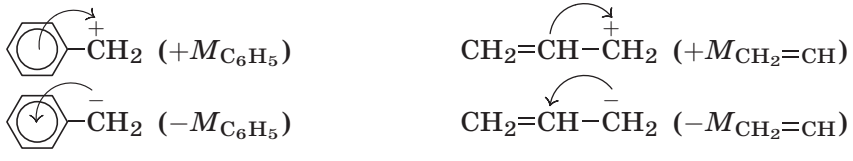


В отличие от индуктивного, мезомерный эффект распространяется на всю систему сопряжения, практически не ослабевая:

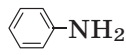
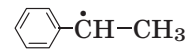
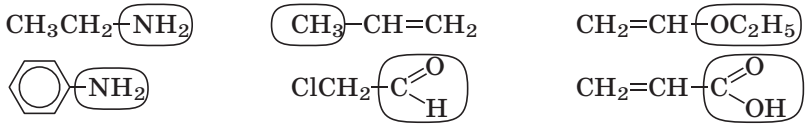
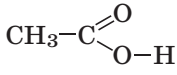
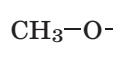
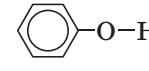
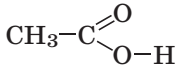
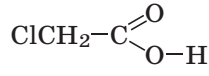
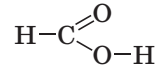


Если индуктивный и мезомерный эффекты одного и того же заместителя направлены в противоположные стороны, то, как правило, преобладает мезомерный эффект.

Винильные и арильные заместители могут проявлять как электронодонорные, так и электроноакцепторные свойства:



Упражнения для самостоятельного решения

1. В нижеприведенных частицах:
   а) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ б) $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ в) $CH_2{=}CH{-}O{-}CH_3$
   г) д)  е) ж)  з)
   1) укажите тип гибридизации каждого атома углерода;
   2) выделите систему сопряжения (если она имеется);
   3) укажите число атомов и число электронов в сопряженной системе, а также тип сопряжения (π,π или p,π);
   4) укажите, какие структуры являются ароматическими;
   5) укажите, в каких частицах все атомы углерода лежат в одной плоскости.
2. Используя шкалу электроотрицательности, стрелками укажите направление поляризации обозначенных одинарных связей в следующих соединениях:
   $CH_3{-}Cl$ $CH_3{-}O{-}H$ $CH_3{-}CH{=}CH_2$ $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$ $CH_3{-}S{-}H$
3. Укажите электронные эффекты (I, M) выделенных заместителей, обозначив их соответствующими стрелками (прямыми вдоль связи — индуктивный, изогнутыми — мезомерный).
   
4. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания полярности связи O–H. Поясните ответ, указав при помощи стрелок распределение электронной плотности в молекулах.
   а)   
   б)   

Глава 26

АЛКАНЫ

Общая формула гомологического ряда ***алканов*** — C_nH_{2n+2}. Метан, этан, пропан и бутан при стандартных условиях (25 °C и 101 кПа) — газы без запаха. Углеводороды с содержанием атомов углерода от 5 до 15 — жидкости с характерным бензиновым запахом, остальные алканы — твердые вещества, не имеющие запаха. Алканы хорошо растворяются в неполярных органических растворителях и не растворяются в воде. Все атомы углерода в алканах находятся в состоянии sp^3-гибридизации. sp^3-Гибридизованный углерод называют также *тетраэдрическим*, так как если его поместить в центр четырехгранной пирамиды (тетраэдра), то его связи будут направлены к вершинам этого тетраэдра. В связи с этим молекула метана — тетраэдр, а структура молекул остальных членов гомологического ряда зигзагообразной геометрии.

Первые четыре члена гомологического ряда алканов имеют свои исторические названия: CH_4 — метан, C_2H_6 — этан, C_3H_8 — пропан, C_4H_{10} — бутан. Названия последующих членов ряда происходят от латинских числительных — пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан. Алканы рассматриваются как родоначальные структуры для многих классов органических соединений.

Названия сложных насыщенных углеводородов по общепринятой систематической номенклатуре ИЮПАК строятся следующим образом:

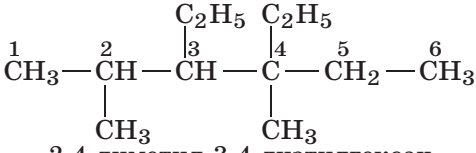
1) выбирается самая длинная углеродная цепь;

2) атомы этой цепи нумеруются с того конца, ближе к которому находится разветвление;

3) основу названия составляет название углеводорода главной цепи, а все ответвления рассматриваются как заместители (углеводородные радикалы) и называются по алфавиту перед основой с указанием номера атома углерода, с которым они связаны, и их числа.

Умножающие приставки («ди-», «три-», «тетра-» и т. д.) не влияют на алфавитную последовательность.

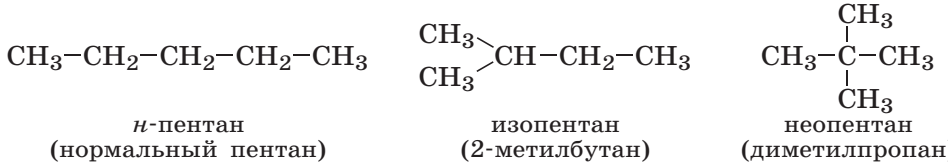
Пример:



2,4-диметил-3,4-диэтилгексан

Начиная с четвертого члена ряда — бутана — появляется возможность изомерии углеродного скелета, причем разветвленные

изомеры имеют более низкие температуры кипения по сравнению с линейными.



н-пентан (нормальный пентан) | изопентан (2-метилбутан) | неопентан (диметилпропан)

26.1. Получение алканов

1. Основной источник углеводородов — природный газ, нефть и ее фракции, перерабатываемые различными способами, важнейшими из которых являются крекинг, пиролиз и риформинг.

2. Синтез Фишера—Тропша, благодаря которому во время Второй мировой войны Германия и Япония получали эрзац-топливо*). В настоящее время разработана усовершенствованная технология для синтеза синтетических масел и топлива:

$$n\mathrm{CO} + (2n+1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2} + n\mathrm{H_2O}$$

3. Прямой синтез:

$$\mathrm{C} + 2\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \mathrm{CH_4}\uparrow$$

$$n\mathrm{C} + (n+1)\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+2}$$

4. Каталитическое гидрирование (Ni, Pd, Pt) ненасыщенных углеводородов:

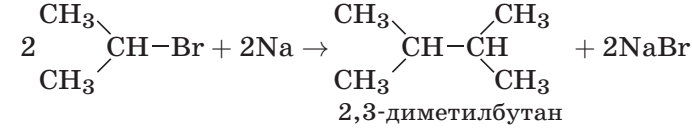
$$\mathrm{CH_2{=}CH_2} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \mathrm{CH_3{-}CH_3}$$

$$\mathrm{CH_3{-}C{\equiv}CH} + 2\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{кат.}} \mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_3}$$

Реакции проводят при невысоких температурах (20–100 °C).

5. Сочетание галогеноводородов (реакция Вюрца):

$$2\mathrm{CH_3{-}CH_2Cl} + 2\mathrm{Na} \rightarrow \underset{\text{бутан}}{\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3}} + 2\mathrm{NaCl}$$



2,3-диметилбутан

Если берут смесь двух различных галогеналканов, то получают смесь из трех продуктов:

$$3\mathrm{CH_3I} + 3\mathrm{C_2H_5I} + 6\mathrm{Na} \rightarrow \mathrm{CH_3{-}CH_3} + \mathrm{CH_3{-}C_2H_5} + \mathrm{C_2H_5{-}C_2H_5} + 6\mathrm{NaI}$$

6. Гидролиз некоторых метаноидных карбидов:

$$\mathrm{Al_4C_3} + 12\mathrm{H_2O} \rightarrow 4\mathrm{Al(OH)_3} + 3\mathrm{CH_4}\uparrow$$

$$\mathrm{Be_2C} + 4\mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{Be(OH)_2} + \mathrm{CH_4}\uparrow$$

7. Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочью (реакция Дюма):

$$\mathrm{CH_3COONa_{(тв)}} + \mathrm{NaOH_{(тв)}} \xrightarrow{t^\circ} \mathrm{Na_2CO_3} + \mathrm{CH_4}\uparrow$$

*) Эрзац-топливо — синтетический аналог природного топлива.

$RCOONa_{(тв)} + NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + R{-}H$

$NaOOC(CH_2)_nCOONa + 2NaOH_{(тв)} \xrightarrow{t^\circ} 2Na_2CO_3 + CH_3(CH_2)_{n-2}CH_3$

8. Электролиз водных растворов солей карбоновых кислот (реакция Кольбе):

$2R{-}COONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} R{-}R + 2NaOH + H_2\uparrow + 2CO_2\uparrow$

26.2. Химические свойства алканов

В молекулах алканов содержатся только малополярные и неполярные прочные σ-связи, поэтому этот класс углеводородов очень малоактивен и может вступать в химические реакции либо с очень активными реагентами, либо в очень жестких условиях. Наиболее характерны для них реакции свободнорадикального замещения (S_R — *substitution radical*) и окисления.

1. ***Галогенирование*** — реакция свободнорадикального замещения атомов водорода на галоген (хлор или бром), протекающая по цепному механизму. Основные стадии процесса:

а) *Инициирование* — образование свободных атомов (радикалов) галогена за счет поглощения света или высокой температуры:

$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$

б) *Рост цепи* — атом хлора атакует молекулу алкана с образованием хлороводорода и алкильного радикала:

$CH_3{-}CH_3 + Cl\cdot \rightarrow CH_3{-}CH_2\cdot + HCl$

В свою очередь, алкильный радикал атакует молекулу хлора, образуя молекулу алкилгалогенида и радикал хлора, который способен начать следующую стадию этой цепной реакции:

$CH_3{-}CH_2\cdot + Cl_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl + Cl\cdot$

в) *Обрыв цепи* происходит при взаимодействии каких-либо двух имеющихся в смеси радикалов:

$CH_3{-}CH_2\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3{-}CH_2Cl$ или

$CH_3{-}CH_2\cdot + CH_3{-}CH_2\cdot \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

Получить по этому методу монозамещенные продукты можно только при условии большого избытка алкана, так как образующиеся алкилхлориды взаимодействуют дальше с атомами хлора. Обычно получают смесь продуктов, которую затем разделяют дистилляцией. На ярком свету реакция протекает очень бурно (со взрывом).

Бромирование протекает менее энергично, взаимодействие с йодом осуществить практически не удается, наоборот, фтор взаимодействует с алканами очень энергично с разрывом углерод-углеродных связей и образованием смеси продуктов.

Монохлорирование алканов, содержащих различные атомы водорода, приводит к смеси продуктов замещения:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\underset{\text{Cl}}{|}}{CH_3{-}CH{-}CH_3} + CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl + HCl$$

42%	58%	(550 °C)
60%	40%	(70 °C)

Статистическая вероятность замещения у первичного атома углерода в пропане в 3 раза больше, чем у вторичного (соотношение атомов водорода — 6 : 2).

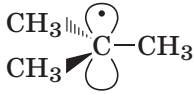
Приведенные выше результаты указывают на некоторую избирательность S_R-реакции радикального замещения, которая усиливается при понижении температуры. Такая *региоселективность* связана с различной прочностью связи C–H и относительной устойчивостью промежуточно образующегося органического радикала.

На региоселективность влияет также энергия частицы, начинающей цепной процесс (чем ниже энергия, тем больше селективность). Так, бромирование пропана приводит к получению почти исключительно 2-бромпропана:

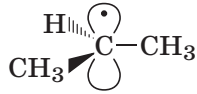
$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} \underset{\underset{\displaystyle 97\%}{\displaystyle Br}}{CH_3{-}CH{-}CH_3} + \underset{\displaystyle 3\%}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2Br} + HBr \quad (125\,^\circ C)$$

Органические реакции преимущественно протекают через образование наиболее устойчивых (обладающих наименьшей энергией) промежуточных частиц.

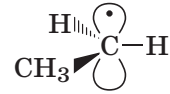
Устойчивость свободных радикалов уменьшается от третичного к первичному:



трет-бутил



изопропил



этил

метил

Атом углерода, несущий неспаренный электрон, находится в состоянии sp^2-гибридизации.

При бромировании 2-метилбутана основным продуктом бромирования является 2-бром-2-метилбутан:

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{CH}{-}CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle Br}{C}}{-}CH_3 + HBr$$

2. ***Нитрование (реакция Коновалова)*** — S_R-реакция:

$$CH_4 + HNO_{3\,(разб.)} \xrightarrow{110\text{–}140\,^\circ C} \underset{\text{нитрометан}}{CH_3{-}NO_2} + H_2O$$

При нагревании азотная кислота разлагается с выделением оксида азота(IV):

$$4HNO_3 \rightarrow 4{}^\bullet NO_2 + 2H_2O + O_2$$

Частица $^\bullet NO_2$, обладающая неспаренным электроном, является типичным нитрующим агентом. Под действием диоксида азота из углеводорода образуется радикал $R^\bullet$ и азотистая кислота, которая при взаимодействии с азотной кислотой снова дает диоксид азота:

$$RH + {}^\bullet NO_2 \rightarrow R^\bullet + HNO_2$$

$$HNO_2 + HNO_3 \rightarrow 2{}^\bullet NO_2 + H_2O$$

В этих условиях реакция протекает так же селективно, как и бромирование.

3. ***Реакции дегидрирования.*** Дегидрирование алканов является высокотемпературным каталитическим процессом и используется только в промышленности. Низшие алканы (C_2 — C_4) дегидрируются до алкенов, а из бутана в зависимости от катализатора можно получить и бутадиен-1,3.

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{300\,^\circ C,\ Ni} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[450–650\,^\circ C]{Cr_2O_3/Al_2O_3}$$

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$$

бутен-1 бутен

$$\longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

бутадиен-1,3

Для алканов, содержащих в основной цепи пять атомов углерода, характерна реакция дегидроциклизации. Так, при дегидроциклизации пентана образуется циклопентан:

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\ Pt} \text{ } + H_2$$

В случае гексана реакция идет дальше, и образующийся первоначально циклогексан дегидрируется в более энергетически выгодный бензол:

$$н\text{-}C_6H_{14} \xrightarrow{t^\circ,\ Pt} \text{ } + 4H_2$$

При использовании алканов с более длинной углеродной цепью получают гомологи бензола. Реакция получения аренов называется ***ароматизацией углеводородов***, или ***риформингом***, или ***платформингом***.

4. ***Крекинг*** — разрушение углеродного скелета при высокой температуре (450–600 °C), приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом углеродных атомов (насыщенных и ненасыщенных):

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow{t^\circ} C_mH_{2m} + C_kH_{k+2}, \quad \text{где } n = m + k.$$

Различают термический и каталитический крекинг. Последний протекает в присутствии катализатора при более низких температурах, поэтому в продуктах практически не наблюдается ненасыщенных углеводородов. Разрушение углеродного скелета часто сопровождается изомеризацией.

Пиролиз (высокотемпературный крекинг) метана в зависимости от условий протекает по-разному. При нагревании метана при температурах выше 1000 °C начинается разложение его на углерод и водород:

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2\uparrow$$

Если пиролиз проводить с мгновенным охлаждением образующихся продуктов, можно получить ацетилен. Процесс обычно проводят при 1500–2000 °C:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2\uparrow + 3H_2\uparrow$$

В присутствии катализатора при 500 °C из метана образуется этилен:

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_2{=}CH_2 + 2H_2$$

5. ***Реакции каталитического окисления.***

На окислении бутана в присутствии катализатора при нагревании основан промышленный способ получения уксусной кислоты:

$$2C_4H_{10} + 5O_2 \rightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$

Аналогично из фракций нефти (C_{10} — C_{20}) получают синтетические жирные кислоты:

$$2CH_3(CH_2)_{16}CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} 4C_8H_{17}COOH + 2H_2O$$

Окисление метана в зависимости от условий (катализатора, температуры, давления и окислителя) может приводить к образованию различных продуктов.

Реакции окисления метана водой или углекислым газом называются *конверсией метана*:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO\uparrow + 3H_2\uparrow$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO\uparrow + 2H_2\uparrow$$

Образующуюся газовую смесь называют *синтез-газом*.

Высокотемпературное или каталитическое окисление метана при очень высоких давлениях и большом избытке метана позволяет получать метанол:

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ p,\ \text{кат.}} 2CH_3OH$$

При небольших давлениях, использовании в качестве катализаторов оксидов металлов и большем содержании кислорода в реакционной смеси получают формальдегид:

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{кат.}} H{-}C(=O){-}H + H_2O$$

При использовании в качестве катализаторов платины и палладия и реакционной смеси с еще бóльшим содержанием кислорода можно получать муравьиную кислоту:

$$2CH_4 + 3O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ \text{Pt}} 2H{-}C(=O){-}OH + 2H_2O$$

6. ***Реакции горения.***

В общем виде:

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

7. ***Изомеризация.***

В присутствии катализаторов алканы неразветвленного строения изомеризуются в алканы с третичными атомами углерода:

$$\underset{\text{бутан}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{t^\circ,\ AlCl_3} \underset{\text{изобутан}}{CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_3}$$

Пример решения задачи

Пример. Карбид алюминия массой 4,32 г обработали избытком соляной кислоты. Образовавшийся газ подвергли хлорированию. В результате получили смесь ди- и монохлоралканов. Масса хлора, пошедшего на реакцию, составила 11,36 г.

Определите массовые доли хлоралканов в смеси продуктов хлорирования.

Решение: Взаимодействие карбида алюминия с водным раствором кислот является лабораторным способом получения метана.

1. Определяем количество вещества карбида алюминия:

$$M(Al_4C_3) = 144 \text{ г/моль}, \; n(Al_4C_3) = \frac{4{,}32}{144} = 0{,}03 \text{ моль}.$$

2. Записываем уравнение реакции:

$$Al_4C_3 + 12HCl = 4AlCl_3 + 3CH_4\uparrow$$

3. Вычисляем количество вещества метана в соответствии с уравнением реакции:

$$n(CH_4) = 3 \cdot n(Al_4C_3) = 3 \cdot 0{,}03 = 0{,}09 \text{ моль}.$$

4. Вычисляем количество вещества хлора:

$$n(Cl_2) = \frac{m(Cl_2)}{M(Cl_2)} = \frac{11{,}36}{71} = 0{,}16 \text{ моль}.$$

5. Пусть в результате реакции хлорирования метана образуется x (моль) хлорметана и y (моль) дихлорметана:

а) $\underset{x}{CH_4} + \underset{x}{Cl_2} \rightarrow \underset{x}{CH_3Cl} + HCl$

б) $\underset{y}{CH_4} + \underset{2y}{2Cl_2} \rightarrow \underset{y}{CH_2Cl_2} + 2HCl$

В соответствии с уравнениями (а) и (б) на образование x моль CH_3Cl требуется x моль Cl_2, а на образование y моль CH_2Cl_2 — $2y$ моль Cl_2.

6. Составляем систему уравнений и решаем ее:

$$\begin{array}{l|l} x + y = 0{,}09 & x = 0{,}02, \\ x + 2y = 0{,}16 & y = 0{,}07. \end{array}$$

7. Вычисляем массу продуктов хлорирования:

$m(CH_3Cl) = n(CH_3Cl) \cdot M(CH_3Cl) = 0{,}07 \cdot 50{,}5 = 3{,}535$ г;

$m(CH_2Cl_2) = n(CH_2Cl_2) \cdot M(CH_2Cl_2) = 0{,}02 \cdot 85 = 1{,}70$ г.

8. Определяем массовые доли ди- и монохлорметана:

$$\omega(\text{в-ва}) = \frac{m(\text{в-ва})}{m(\text{смеси})}; \quad m(\text{смеси}) = 3{,}535 + 1{,}70 = 5{,}235 \text{ г}.$$

$$\boldsymbol{\omega(CH_3Cl)} = \frac{3{,}535}{5{,}235} \cdot 100 = 67{,}53\%;$$

$$\boldsymbol{\omega(CH_2Cl_2)} = \frac{1{,}70}{5{,}235} \cdot 100 = 32{,}47\%.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Из перечисленных ниже соединений выберите пару изомеров и напишите их структурные формулы:
   а) 2,7-диметилнонан; б) 2-метил-4-этилнонан;
   в) 4-метил-4-этилдекан; г) 2-метил-4-пропилдекан;
   д) 4-пропил-4-этилоктан.
2. В молекуле алкана имеются только первичные и третичные атомы углерода. Первичных атомов в два раза больше, чем третичных. Напишите формулу такого алкана.

3. Назовите алкан, в молекуле которого имеется шесть первичных атомов углерода, но нет вторичных и третичных атомов углерода.
4. В молекуле одного из алканов находится 34 электрона. Изобразите структурные формулы всех его изомеров.
   Ответ. C_4H_{10}.
5. Определите исходные реагенты, из которых по реакции Вюрца можно получить следующие вещества:
   а) тетраметилбутан
   б) 3,4-диметилгексан
   в) 3,4-диэтилгексан
   г) 2,5-диметилгексан
   Напишите уравнение реакции.
6. Предложите способ получения: а) 3,3,4,4-тетраметилгексана из пентана; б) пропана из карбида алюминия.
7. Составьте уравнения химических реакций для осуществления следующих цепочек превращений:
   а) $CH_4 \to A \to B \to C \to$ бутан
   б) бутан $\xrightarrow{AlCl_3,\ t^\circ}$ A $\xrightarrow{Br_2,\ h\nu}$ B $\xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)}$
8. Запишите уравнения химических реакций и назовите вещества A, B и C для осуществления следующих превращений:
   а) $CH_3COONa \xrightarrow{NaOH,\ t^\circ} A \xrightarrow{t^\circ} B \xrightarrow{H_2,\ Ni} C$
   б) $C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} A \xrightarrow{Na} B \xrightarrow{Br_2,\ t^\circ} C$
   в) $CH_3COONa \xrightarrow{NaOH,\ t^\circ} A \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} B \xrightarrow{Na} C$
   г) $Al_4C_3 \xrightarrow{H_2O} A \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} B \xrightarrow{Na} C$
   д) $C_2H_5Br \xrightarrow{Na} A \xrightarrow{AlCl_3,\ t^\circ} B \xrightarrow{Br_2,\ t^\circ} C$
   е) $CH_4 \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} A \xrightarrow{Na} B \xrightarrow{HNO_3,\ t^\circ} C$
   ж) $CH_3CH_2CH_2COONa \xrightarrow{NaOH,\ t^\circ} A \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} B \xrightarrow{Na} C$
9. Оксид углерода(IV) смешали с газообразным алканом. В этой смеси объемная доля углекислого газа составила 50%, а его массовая доля — 73,3%. Какой алкан находился в смеси?
   Ответ. CH_4.
10. Смесь состоит из пропана и азота. Массовая доля азота составляет 40%. Определите среднюю молярную массу смеси и количество вещества атомов водорода в 20 л (н. у.) этой смеси.
    Ответ. 35,8 г/моль, 3,49 моль.
11. Образец смеси, состоящей из метана и бутана, объемом 10 л (н. у.) содержит $63{,}8 \cdot 10^{23}$ электронов. Определите среднюю молярную массу и состав смеси (в % по объему).
    Ответ. 40,06 г/моль; $\varphi(CH_4) = 43\%$, $\varphi(C_4H_{10}) = 57\%$.
12. При добавлении какого газа к смеси равных объемов этана и бутана плотность газовой смеси по азоту не изменится?
    Ответ. CO_2 или C_3H_8.
13. Определите относительную плотность по водороду газовой смеси, если известно, что количество пропана в ней в 2 раза больше, чем количество бутана, количество этана в 2 раза больше, чем количество пропана, а количество метана в 2 раза больше, чем количество этана.
    Ответ. 13,13.

14. Масса некоторого объема воздуха равна 0,246 г, а масса такого же объема газообразного алкана — 0,492 г (при одинаковых условиях). Определите молекулярную формулу алкана.
Ответ. C_4H_{10}.
15. Определите массовую долю метана в смеси с пропаном, если плотность по водороду данной смеси равна 12,8.
Ответ. $\omega(CH_4) = 41{,}1\%$.
16. Смесь состоит из метана и пропана. Массовая доля водорода как элемента составляет 20%. Определите среднюю молярную массу смеси и количество вещества атомов углерода в 20 л (н. у.) этой смеси.
Ответ. $M_{ср.} = 30{,}0$ г/моль, $n(C) = 1{,}79$ моль.
17. Карбид алюминия обработали разбавленным раствором соляной кислоты. Выделился газ объемом 3,36 л (н. у.). Реакция прошла с выходом 90%. Какая масса карбида алюминия была взята для проведения реакции?
Ответ. 8 г.
18. Смешали 65,6 г ацетата натрия и 40 г гидроксида натрия, после чего смесь прокалили. Рассчитайте объем выделившегося газа (н. у.), если выход реакции составил 100%.
Ответ. 17,92 л.
19. Рассчитайте массу хлороформа ($CHCl_3$), которую можно получить из 124 кг метана при выходе 90%.
Ответ. 833,5 кг.
20. При хлорировании 31,36 л (н. у.) метана было получено 196,9 г смеси трихлорметана и тетрахлорметана. Определите массовые доли веществ в полученной смеси.
Ответ. $\omega(CHCl_3) = 32{,}89\%$, $\omega(CCl_4) = 67{,}11\%$.
21. При хлорировании 101 г хлорметана образовалась смесь дихлорметана и трихлорметана в молярном соотношении 1 : 2. Вычислите объем хлороводорода (н. у.), выделившегося в ходе реакции.
Ответ. 74,67 л.
22. Рассчитайте массу тетрахлорида углерода, который можно получить при хлорировании метана объемом 13,44 л (н. у.) хлором объемом 78,4 л (н. у.). Выход продукта составляет 70% от теоретически возможного.
Ответ. 64,7 г.
23. При сжигании 18,5 г хлоралкана получена смесь газов общей массой 56,9 г (200 °C). Установите формулу и структуру исходного органического вещества, если известно, что оно может существовать в виде двух пространственных изомеров. Напишите уравнение реакции этого хлоралкана со спиртовым раствором щелочи.
Ответ. 2-хлорбутан.
24. Определите объем кислорода, необходимый для сжигания 23 г газовой смеси, состоящей из метана и этана, если плотность газовой смеси по одному из ее компонентов равна 0,767.
Ответ. $V(O_2) = 61{,}6$ л.
25. Смесь этана и бутана, средняя молярная масса которой равна 40 г/моль, подвергли горению. Определите объем полученного углекислого газа, если для полного сжигания смеси потребовалось 28 л кислорода.
Ответ. 16,6 л.

26. Для сжигания 10 л (н. у.) смеси пропана и этана потребовалось 47 л (н. у.) кислорода. Определите состав исходной смеси алканов (в % по объему).
Ответ. $\varphi(C_2H_6) = 20\%$, $\varphi(C_3H_8) = 80\%$.

27. Определите молекулярную формулу вещества, содержащего (в % по массе) 12,78% углерода, 2,13% водорода и 85,09% брома. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 6,4828.
Ответ. $C_2H_4Br_2$.

28. Метилбутан пропустили над нагретым платиновым катализатором, при этом плотность газовой смеси уменьшилась на 12%. Определите состав полученной газовой смеси (в % по объему) и выход реакции дегидрирования.
Ответ. $\varphi(H_2) = \varphi(C_5H_{10}) = 12\%$, $\varphi(C_5H_{12}) = 76\%$; $\eta = 13{,}6\%$.

29. Для сгорания некоторого алкана требуется объем кислорода, в 11 раз превышающий объем паров данного углеводорода при тех же условиях. Определите формулу алкана.
Ответ. C_7H_{16}.

30. При нагревании 3,85 г бромметана с 1,15 г металлического натрия образовался этан, объем которого составил 358,4 мл (н. у.). Определите выход реакции.
Ответ. $\eta = 80\%$.

31. При полном сгорании 17,1 г жидкого углеводорода образовалось 26,88 л (н. у.) углекислого газа. При радикальном хлорировании этого углеводорода образуется только одно монохлорпроизводное. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного алкана.
Ответ. C_8H_{18}.

32. В результате реакции алкана с бромом была выделена смесь моно- и дибромпроизводных с атомным соотношением C : H : Br = 6 : 13 : 2. Назовите алкан и определите соотношение количеств веществ в полученной жидкости.
Ответ. Бутан, $n(C_4H_9Br) : n(C_4H_8Br_2) = 1 : 2$.

33. В результате сплавления органического вещества с гидроксидом натрия был получен алкан, 3 г которого занимает объем 2,24 л (н. у.). Исходное вещество относится к классу солей, количество атомов кислорода в этом соединении равно количеству атомов углерода. Напишите молекулярные и структурные формулы исходного органического вещества и полученного алкана, а также уравнение химической реакции, происходящей при сплавлении.
Ответ. $NaOOC(CH_2)_4COONa$, C_2H_6.

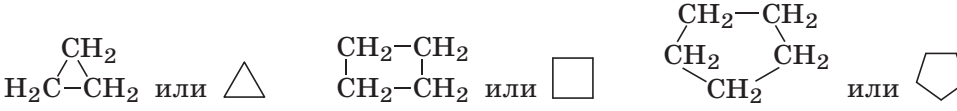
34. В результате сплавления органического вещества с гидроксидом натрия был получен алкан, 1,8 г которого занимает объем 1344 мл (н. у.). Исходное вещество относится к классу солей, причем число атомов углерода в этом соединении в 1,5 раза больше числа атомов кислорода. Напишите молекулярные и структурные формулы исходного органического вещества и полученного алкана, а также уравнение химической реакции, происходящей при сплавлении.
Ответ. CH_3CH_2COONa, C_2H_6.

Глава 27

ЦИКЛОАЛКАНЫ

***Циклоалканы* (*циклопарафины*)** — насыщенные углеводороды, в которых атомы углерода образуют цикл. Общая формула циклоалканов с одним циклом — C_nH_{2n}. Названия циклоалканов строятся из названий соответствующих алканов с приставкой «цикло-». Основу названия составляет название циклоалкана, а все ответвления рассматриваются как заместители (углеводородные радикалы) и перечисляются по алфавиту перед основой с указанием номера атома углерода, с которым они связаны, и их числа.

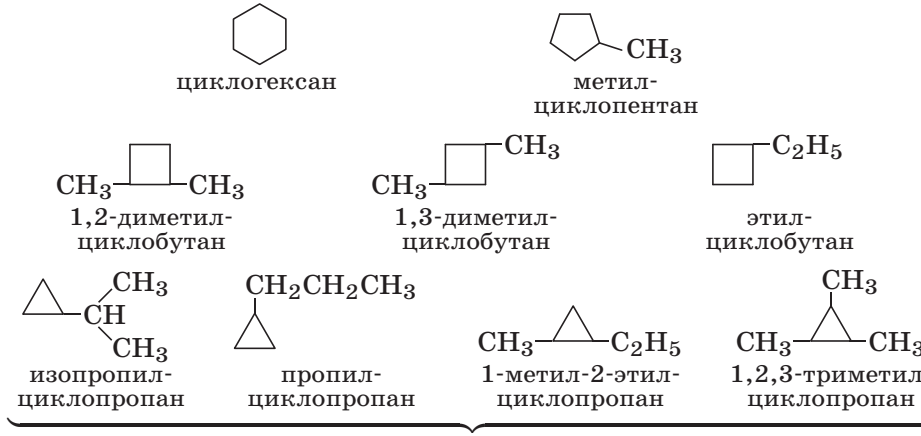
Все атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии sp^3-гибридизации. Такие соединения обычно изображают соответствующими геометрическими фигурами (атомы углерода и водорода в цикле не пишут):



циклопропан — циклобутан — циклопентан

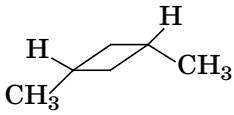
Все циклоалканы — бесцветные, малорастворимые в воде, горючие вещества. При обычных условиях C_3H_6 и C_4H_8 — газы, C_5H_{10}, C_6H_{12} — жидкости, высшие гомологи, начиная с $C_{11}H_{22}$, — твердые вещества.

Структурная изомерия циклоалканов связана с различной величиной циклов, природой и строением заместителей, а также их взаимным расположением. Межклассовыми изомерами циклоалканов являются алкены.

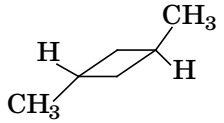


структурные изомеры циклогексана

Для производных циклоалканов, имеющих два и более заместителя у разных атомов углерода, возможна, кроме того, пространственная ***цис-, транс-изомерия*** относительно плоскости цикла:



цис-1,3-диметилциклобутан

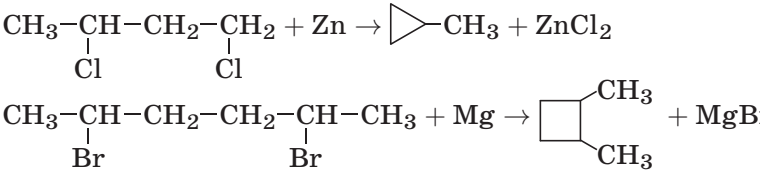


транс-1,3-диметилциклобутан

пространственные изомеры

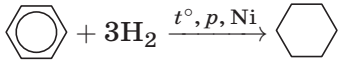
27.1. Получение циклоалканов

1. Циклопентан, циклогексан и его гомологи входят в состав нефти некоторых месторождений, отсюда их название — нафтены. Фракционированием нефти их выделяют в промышленных масштабах.
2. Общий способ получения циклоалканов и их производных — действие активных металлов (Zn, Mg) на дигалогенопроизводные алканов:



Этим методом хорошо получаются малые (трех- и четырехчленные) циклы, выход циклогексана невелик.

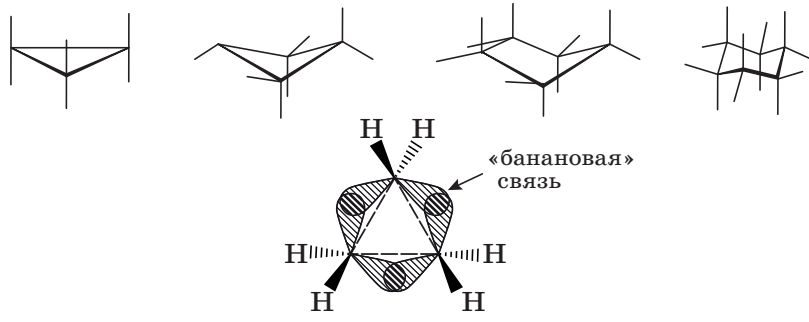
3. Получение циклопентана дегидроциклизацией пентана обсуждалось ранее в главе, посвященной алканам. Циклогексан и его производные получают гидрированием ароматических углеводородов:



27.2. Химические свойства циклоалканов

Химические свойства этих углеводородов в значительной степени зависят от размера цикла. В малых циклах валентные углы сильно отличаются от нормальных валентных углов sp^3-гибридизованного атома углерода (109°28′): 60° в циклопропане, <90° в циклобутане, <108° в циклопентане. Несоответствие валентного угла в циклоалканах с малым размером цикла обычному валентному углу при sp^3-гибридизации приводит к угловому напряжению, которое частично снимается неплоским строением циклов или «банановыми» связями, характерными для структуры циклопропана.

В циклогексане и больших циклах валентные углы практически соответствуют нормальному значению для sp^3-гибридизованного атома углерода.

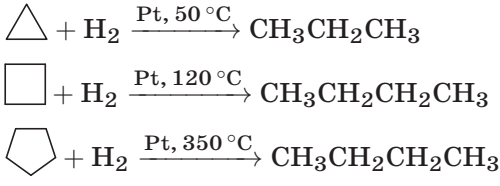


Для малых циклов возможны реакции с раскрытием цикла, в то время как циклоалканы с большим размером цикла по свойствам практически не отличаются от алканов.

1. ***Гидрогенолиз.***

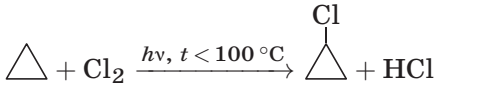
Термин *гидрогенолиз* означает присоединение водорода с полным разрывом углерод-углеродной связи, в то время как *гидрирование* — присоединение водорода по кратным связям.

Циклопропан присоединяет водород на платиновом катализаторе при 50 °C, циклобутан — при 120 °C, циклопентан — при 350 °C. Циклогексан не гидрируется.



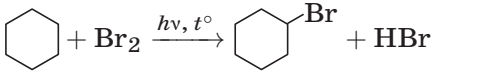
2. ***Галогенирование.***

При хлорировании циклопропана на свету в зависимости от условий протекает реакция либо присоединения, либо замещения:



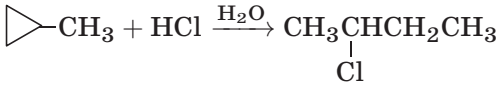
Бромирование циклопропана проходит исключительно с разрывом цикла:

Хлорирование и бромирование других циклоалканов происходит по типу свободнорадикального замещения:



3. ***Гидрогалогенирование.***

Бромоводород и хлороводород в водном растворе присоединяются к циклопропану. В алкилзамещенных циклопропанах присоединение происходит преимущественно по правилу Марковникова (см. разд. 28.2):



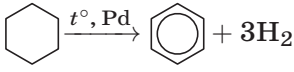
$$\text{CH}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \text{Cl}$$

Следует отметить, что циклобутан более устойчив по сравнению с циклопропаном и не вступает в реакции присоединения с галогенами и галогеноводородами, подвергаясь лишь гидрогенолизу.

4. ***Дегидрирование.***

Циклогексан и его гомологи легко дегидрируются в ароматические углеводороды на палладиевом или платиновом катализаторе:



$$\xrightarrow{t^\circ,\ \text{Pd}} + 3\text{H}_2$$

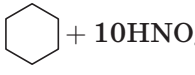
5. ***Окисление.***

Как и большинство углеводородов, циклоалканы сгорают с образованием углекислого газа и воды. В общем виде:

$$\text{C}_n\text{H}_{2n} + \frac{3n}{2}\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + Q$$

Под действием сильных окислителей незамещенные циклоалканы окисляются до двухосновных кислот или их солей:

$$+ 10\text{KMnO} + 12\text{KOH} \rightarrow 10\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KOOCH}_2\text{COOK} + 8\text{H}_2\text{O}$$



$$+ 10\text{HNO}_{3\,(\text{конц.})} \xrightarrow{t^\circ,\,p} \text{HOOC(CH}_2)_4\text{COOH} + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{NO}_2$$

Примеры решения задач

Пример 1. Газовая смесь состоит из азота, CO_2 и циклопропана. Выделите химическим путем каждый компонент газовой смеси в чистом виде.

Решение:

1. В газовой смеси находится углекислый газ, который, в отличие от углеводородов, реагирует со щелочами. Пропустим смесь через избыток раствора гидроксида кальция, при этом образуется осадок карбоната кальция:

   $$\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$$

   Оставшаяся газовая смесь содержит C_3H_6 и N_2.

   Для того чтобы выделить CO_2 в чистом виде, отфильтруем осадок и прокалим его:

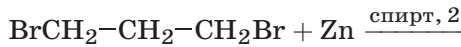
   $$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$$

   Собрав выделившийся газ, получим CO_2 в чистом виде.

2. Оставшуюся газовую смесь смешаем с парами брома и подвергнем действию света:

Непрореагировавший газ соберем и получим азот в чистом виде.

3. Для выделения циклопропана на оставшуюся жидкость действуем избытком Zn:



Собрав выделившийся газ, получим циклопропан в чистом виде.

Пример 2. В результате хлорирования 70 г циклоалкана, в молекуле которого содержится 40 электронов, было получено монохлорпроизводное массой 83,6 г. Определите выход реакции галогенирования и массовые доли веществ в полученной жидкой органической смеси.

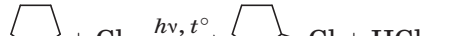
Решение:

1. Общая формула циклоалканов — C_nH_{2n}.

В одном атоме углерода содержится 6 электронов, в атоме водорода — 1 электрон, в молекуле C_nH_{2n} $n(e^-) = 6n + 2n = 8n$.

Составим уравнение: $8n = 40$; $n = 5$, следовательно, это C_5H_{10}, циклопентан.

2. Монохлорпроизводное образуется в реакции хлорирования без разрыва цикла:



3. Определим количество вещества циклоалкана:

$M(C_5H_{10}) = 70$ г/моль, $n(C_5H_{10}) = \frac{m(C_5H_{10})}{M(C_5H_{10})} = \frac{70}{70} = 1$ моль.

4. Определим количество вещества монохлорпроизводного:

$M(C_5H_9Cl) = 104{,}5$ г/моль, $n(C_5H_9Cl) = \frac{83{,}6}{104{,}5} = 0{,}8$ моль.

5. Выход вещества (продукта) реакции (η) определяется как отношение реально полученного количества вещества ($n_{практ.}$) к количеству вещества, рассчитанному по уравнению химической реакции (теоретически, $n_{теор.}$):

$\eta = \frac{n_{практ.}}{n_{теор.}} = \frac{0{,}8}{1} \cdot 100 = 80\%$.

6. Таким образом, в жидкой органической смеси после окончания реакции будут находиться хлорциклопентан и непрореагировавший циклопентан:

$m(C_5H_9Cl) = 83{,}6$ г (по условию);

$n(C_5H_{10}$, ост.$) = 1{,}0 - 0{,}8 = 0{,}2$ моль;

$m(C_5H_{10}$, ост.$) = 0{,}2 \cdot 70 = 14$ г; m(смеси$) = 83{,}6 + 14 = 97{,}6$ г.

7. Рассчитаем массовые доли хлорциклопентана и оставшегося циклопентана:

$\boldsymbol{\omega(C_5H_9Cl)} = \frac{m(C_5H_9Cl)}{m(\text{смеси})} = \frac{83{,}6}{97{,}6} = 0{,}857$ (85,7%);

$\boldsymbol{\omega(C_5H_{10})} = \frac{m(C_5H_{10})}{m(\text{смеси})} = \frac{14}{97{,}6} = 0{,}143$ (14,3%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Даны два соединения: и

   Предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого исходного соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.
2. Определите формулу циклоалкана, в молекуле которого содержится 32 протона. Напишите формулы и дайте названия по правилам ИЮПАК для всех его изомеров, включая геометрические.
   Ответ. C_4H_8.
3. Напишите структурные формулы всех дибромпроизводных алканов, из которых при нагревании с натрием может быть получен 1,2-диметил-3-этилциклопропан. Одно из веществ назовите по систематической номенклатуре. Приведите уравнения соответствующих химических реакций.
4. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все дихлорпроизводные алканов, из которых при нагревании с цинком может быть получен 1-изопропил-2,5-диметил-3-этилциклопентан. Приведите уравнения соответствующих химических реакций.
5. С какими из перечисленных реагентов будет вступать в химическую реакцию метилциклобутан: бром, гидроксид натрия, натрий, водород, кислород, бромоводород? Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.
6. В продуктах реакции гидрирования циклоалкана был обнаружен метилбутан. Напишите структурные формулы и назовите по систематической номенклатуре все циклоалканы, которые могли бы дать подобный результат.
7. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим превращениям:

   $$\text{1,4-дибромбутан} \xrightarrow{t^\circ,\,Zn} X_1 \xrightarrow[t^\circ,\,Ni]{H_2} X_2 \rightarrow \text{метилпропан} \xrightarrow{Cl_2,\,h\nu} X_3 \xrightarrow{t^\circ,\,Na} X_4$$

8. Через избыток раствора бромоводорода с массовой долей кислоты 20% пропустили 6,72 л смеси этана и циклопропана с относительной плотностью по водороду, равной 19. Определите массу бромоводорода, вступившего в реакцию, если выход составляет 40%.
   Ответ. 6,48 г.
9. Для гидрирования некоторого циклоалкана массой 11,2 г требуется 4,48 л водорода (н. у.). Напишите возможные структурные формулы исходного циклоалкана.
   Ответ. Циклобутан или метилциклопропан.
10. При горении предельного циклического углеводорода образовалось 3,60 г воды. Вычислите массу CO_2, который образуется при этом.
    Ответ. 8,8 г.
11. Рассчитайте, как изменится масса кварцевой склянки с раствором брома в CCl_4, облучаемой УФ-светом, после пропускания через нее 22,4 л газовой смеси, состоящей из циклопропана и углекислого газа, если плотность газовой смеси равна 1,9196 г/л (н. у.).
    Ответ. Увеличится на 21 г.

12. Для сгорания циклоалкана требуется в 4,5 раза больше объема кислорода, чем исходного углеводорода (при одинаковых условиях). Определите массу сгоревшего углеводорода, если масса осадка, образовавшегося при пропускании продуктов реакции через избыток раствора гидроксида бария, составила 1,97 г.
Ответ. 0,14 г.
13. При бромировании 92 г метилциклогексана образовалось 108 г монобромпроизводного. Определите выход реакции галогенирования и массовые доли веществ в полученной жидкой органической смеси.
Ответ. $\omega(C_7H_{14}) = 23{,}0\%$, $\omega(C_7H_{13}Br) = 77{,}0\%$; $\eta = 65\%$.
14. Дегидрирование органического вещества приводит к образованию ароматического углеводорода, 0,3 моль которого соответствует массе 27,6 г. Количество вещества водорода, выделившегося при дегидрировании исходного вещества, в 3 раза превышает количество исходного углеводорода. Известно, что исходный углеводород не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Напишите молекулярные и структурные формулы исходного вещества и ароматического углеводорода, а также уравнение реакции дегидрирования.
Ответ. Метилциклогексан, толуол.
15. При сгорании 5,25 г органического вещества получили 8,4 л углекислого газа (н. у.) и 6,75 г воды. Относительная плотность паров этого вещества по метану составляет 2,625. Известно, что в результате присоединения бромоводорода к этому веществу образуется только одно монобромпроизводное. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного вещества, а также уравнение его реакции с бромоводородом.
Ответ. Циклопропан.

Глава 28

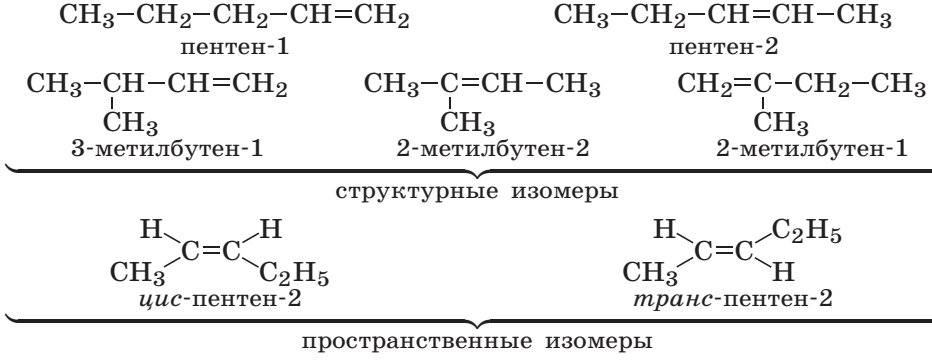
АЛКЕНЫ

Алкены — ненасыщенные углеводороды гомологического ряда C_nH_{2n}, молекулы которых содержат одну двойную углерод-углеродную связь (C=C). Первые три члена ряда C_2–C_4 — газообразные вещества, C_5–C_{17} — жидкости, C_{18} и выше — твердые вещества.

Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии sp^2-гибридизации, остальные — в состоянии sp^3-гибридизации.

Названия алкенов производятся от названия соответствующих алканов заменой суффикса «-ан» на «-ен». Нумерацию углеродной цепи начинают с того конца, к которому ближе двойная связь, ее положение указывают номером атома, с которого она начинается.

Для алкенов возможна изомерия структурная (углеродного скелета и положения двойной связи) и пространственная (геометрическая). Например, для алкена C_5H_{10} существуют следующие изомеры:



28.1. Получение алкенов

1. Крекинг нефтепродуктов (см. разд. 26.2).

2. Дегидродимеризация метана.

Этилен получают пропусканием смеси метана с небольшим количеством кислорода над нагретым катализатором, состоящим из оксидов ряда металлов:

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ,\ Mn_2O_3} CH_2{=}CH_2 + 2H_2\uparrow$$

3. Каталитическое (Ni, Pt, Pd) дегидрирование алканов при нагревании:

$$C_4H_{10} \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} C_4H_8 + H_2$$

4. Из галогенопроизводных, действуя спиртовым раствором щелочи (дегидрогалогенирование):

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 + KOH_{(спирт.\ р\text{-}р)} \xrightarrow{t^\circ} \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + KBr + H_2O$$

5. Из спиртов в присутствии кислоты или оксида алюминия при нагревании (дегидратация):

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\,H^+} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O$$

Отщепление галогеноводородов и воды происходит *по правилу Зайцева*: атом водорода преимущественно отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, т. е. образуется наиболее замещенный алкен.

6. Из дигалогенопроизводных под действием активных двухвалентных металлов (Zn, Mg):

$$\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{/}{\underset{\backslash}{CH}}}} + Zn \xrightarrow{\text{спирт}} CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{/}{\underset{\backslash}{CH}}}} + ZnBr_2$$

28.2. Химические свойства алкенов

Для алкенов характерны реакции присоединения, которые протекают с разрывом π-связи.

1. ***Гидрирование.***

Катализаторы — Ni, Pt, Pd. Реакция экзотермическая и обратимая, поэтому проводится при возможно более низкой температуре:

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3-CH_2-CH_3 + Q$$

2. ***Реакции электрофильного присоединения*** (A_E — сокр. от *addition electrophilic*).

Электрофил (*E*) — частица, образующая новую ковалентную связь за счет электронной пары партнера. Она или обладает положительным зарядом, или содержит атом, несущий частичный положительный заряд, или обладает вакантной (пустой) электронной орбиталью, например H^+, Cl^+ и т. п.

Нуклеофил (*N*) — частица (молекула или анион), способная предоставить электронную пару для образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму любому атому (кроме иона водорода), например NH_3, H_2O, OH^-, соединения с кратными связями и т. п. В органической химии большинство реакций относятся к взаимодействию нуклеофила с электрофилом.

Электрофильные реакции наиболее характерны для ненасыщенных соединений, содержащих либо кратную углерод-углеродную связь, либо ароматическое кольцо, либо их сочетание.

а) Галогенирование.

Присоединение галогенов происходит по ионному механизму. Благодаря повышенной электронной плотности π-связи алкена происходит поляризация молекулы галогена, затем присоединяется положительно заряженный атом галогена (электрофил) с образованием положительно заряженного органического иона (карбокатиона) и, наконец, к карбокатиону присоединяется анион галогена:

1) $CH_2=CH-CH_2-CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-Br^-]{} \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}-\overset{+}{CH}-CH_2-CH_3$

2) $CH_2(Br)-\overset{+}{C}H-CH_2-CH_3 + Br^- \rightarrow CH_2(Br)-CH(Br)-CH_2-CH_3$

Суммарная реакция:

$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2(Br)-CH(Br)-CH_2-CH_3$

Обесцвечивание бромной воды (раствора брома в воде) — качественная реакция на алкены. Иногда для бромирования используют раствор брома в CCl_4 (Br_2/CCl_4).

Хлорирование алкенов при высокой температуре происходит по радикальному механизму и приводит к замещению водорода у атома углерода, расположенного рядом с двойной связью в аллильном положении (реакция Львова):

$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} CH_2=CH-CH(Cl)-CH_3 + HCl$

б) Гидрогалогенирование.

Присоединение галогеноводородов к алкенам также происходит по ионному механизму (первым присоединяется ион H^+) и соответствует *правилу Марковникова*, согласно которому водород присоединяется к наиболее гидрированному атому углерода.

Реакция проходит через образование наиболее устойчивого карбокатиона:

1) $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 + H^+ \rightarrow CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3$

2) $CH_3-\overset{+}{C}(CH_3)-CH_2-CH_3 + Cl^- \rightarrow CH_3-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$

Суммарная реакция:

$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 + HCl \rightarrow CH_3-CCl(CH_3)-CH_2-CH_3$

Присоединение бромоводорода в присутствии пероксида проходит по свободнорадикальному механизму и осуществляется *против правила Марковникова*:

$CH_3-CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{R-O-O-R} CH_3-CH_2-CH_2Br$

в) Гидратация.

Присоединение воды к алкенам требует кислотного катализа (высокой концентрации электрофила — ионов H^+) и также подчиняется правилу Марковникова (реакция Хараша):

$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2-CH_3$

Следует иметь в виду, что правило Марковникова *применимо только к алкенам*. Для других классов соединений оно не работает. В частности, для соединений, содержащих электроноакцепторную

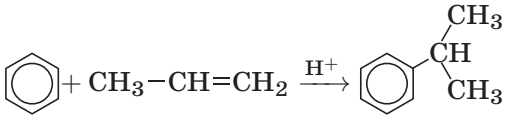
группу (−COOH, −C(O)H, $-NO_2$, $-CF_3$) рядом с винильной группой, присоединение происходит против правила Марковникова:

$$CF_3{-}CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CF_3{-}CH_2{-}CH_2Cl$$

$$CH_2{=}CH{-}COOH + H_2O \xrightarrow{H^+} HOCH_2{-}CH_2{-}COOH$$

г) Алкилирование — введение углеводородного радикала в молекулу.

В промышленности широко используется катализируемое кислотами алкилирование бензола алкенами. Роль катализатора в этом случае состоит в образовании карбокатиона из алкена. При алкилировании этеном получается этилбензол, а в случае пропена образуется изопропилбензол (кумол):



3. ***Полимеризация*** — образование одной крупной молекулы из многих одинаковых.

Полимеризация алкенов может проходить как по радикальному механизму (в качестве катализаторов выступают пероксиды), так и по ионному: катионному (катализаторы — кислоты, хлорид алюминия и др.) и анионному (катализаторы — металлоорганические соединения):

$$n CH_2{=}CH{-}CH_3 \rightarrow \left(-CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right)_n$$

Исходное вещество при этом называют *мономером*, фрагмент в скобках — это элементарное звено, n — степень полимеризации:

$$n = \frac{M(\text{полимера})}{M(\text{элементарного звена})}.$$

Если в полимеризации участвуют молекулы различных мономеров, то процесс называют *сополимеризацией* (см. разд. 29.2).

4. ***Реакции окисления.***

а) Реакции горения (алкены горят на воздухе коптящим пламенем). В общем виде:

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$$

б) Реакции мягкого окисления водным раствором перманганата калия с образованием гликолей (реакция Вагнера):

$$3CH_3{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}} + 2MnO_2 + 2KOH$$

Обесцвечивание раствора перманганата — качественная реакция на алкены.

в) Действие жестких окислителей (азотной кислоты, перманганата калия и дихромата калия в кислой среде) приводит к разрыву молекулы алкена по месту расположения двойной связи с образованием кислот и кетонов (если двойная связь находится внутри углеродной

цепи) или с образованием кислот и CO_2 (если двойная связь находится с края молекулы):

$$CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$CH_3C(CH_3){=}CHCH_3 + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3C(=O)CH_3 + CH_3{-}C(=O)OH + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

г) Каталитическое окисление кислородом с образованием эпоксидов (реакция Прилежаева):

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{300\,^\circ C,\ Ag} CH_2{-}O{-}CH_2$$

д) Каталитическое окисление этилена кислородом с образованием ацетальдегида:

$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} 2CH_3CHO$$

е) Окислительное хлорирование этилена — в настоящее время основной промышленный способ получения винилхлорида:

$$2CH_2{=}CH_2 + Cl_2 + 0{,}5O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} 2CH_2{=}CHCl + H_2O$$

5. ***Карбонилирование*** алкенов — присоединение CO в присутствии других нуклеофилов, содержащих подвижный атом водорода.

Проходит под давлением и в присутствии катализаторов (карбонилов Co, Ni, Rh и Pd) по общей схеме:

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + A{-}H \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2C(=O)A$$

Например, для A = H, OH, CH_3O и NH_2:

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H{-}H \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2CHO$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + HO{-}H \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2COOH$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + CH_3O{-}H \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2COOCH_3$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + NH_2{-}H \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2CONH_2$$

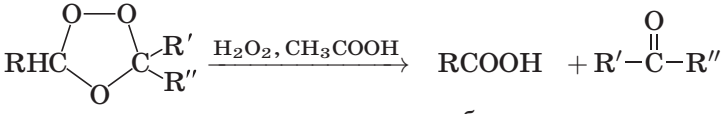
6. ***Озонолиз.***

Проводимый в мягких условиях процесс является инструментом установления положения двойной связи и строения. Различают восстановительный и окислительный озонолиз.

Восстановительный озонолиз:

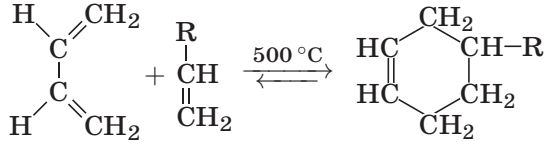
$$\underset{\text{бутен-1}}{CH_2{=}CH{-}C_2H_5} \xrightarrow{O_3} \text{H}_2\text{C}(\text{O}{-}\text{O}{-}\text{CH}(C_2H_5){-}\text{O}) \xrightarrow{Zn,\ H_2O,\ CH_3COOH} \underset{\text{формальдегид}}{H_2C{=}O} + \underset{\text{пропаналь}}{O{=}CH{-}C_2H_5}$$

Окислительный озонолиз:



озонид — карбоновая кислота — кетон

7. ***Циклоприсоединение*** (реакция Дильса—Альдера) имеет большую ценность для получения соединений, содержащих шестичленные циклы:

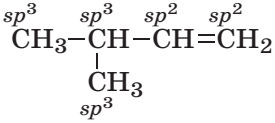


Примеры решения задач

Пример 1. В молекуле нециклического углеводорода число sp^3-гибридизованных атомов углерода равно трем, а число sp^2-гибридизованных — двум. Установите строение этого углеводорода, если в его составе содержится только один третичный атом углерода. Бромоводород какой массы может вступить в реакцию с 14 г этого углеводорода? Запишите уравнение реакции и определите массовую долю брома как элемента в полученном бромпроизводном.

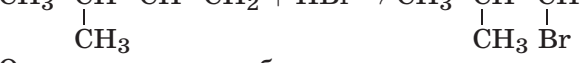
Решение:

1. Условию задачи отвечает следующее соединение:



3-метилбутен-1 (C_5H_{10})

2. Запишем уравнение реакции алкена с бромоводородом:



3. Определим массу бромоводорода, вступившего в реакцию:

$M(C_5H_{10}) = 70$ г/моль, $n(C_5H_{10}) = \frac{14}{70} = 0{,}5$ моль.

В соответствии с уравнением реакции

$n(HBr) = n(C_5H_{10}) = 0{,}5$ моль,

$\boldsymbol{m(HBr)} = n(HBr) \cdot M(HBr) = 0{,}5 \cdot 81 = 40{,}5$ г.

4. Определим массовую долю брома в полученном бромпроизводном $C_5H_{11}Br$:

$$\boldsymbol{\omega(Br)} = \frac{M(Br)n(Br)}{M(C_5H_{11}Br)} = 80 \cdot \frac{1}{151} \cdot 100 = 0{,}5298 \ (52{,}98\%).$$

Пример 2. Газовую смесь, состоящую из этена и водорода, с относительной плотностью по водороду 3,6, пропустили над

нагретым никелевым катализатором. При этом образовалась газовая смесь с относительной плотностью по водороду 4,23. Определите выход по этану в реакции гидрирования и объемные доли веществ в полученной газовой смеси.

Решение:

1. Пусть количество вещества исходной смеси C_2H_4 и H_2 равно 1 моль.
2. Вычислим средние молярные массы исходной и конечной газовых смесей:
   $M_{ср.}(\text{исх. см.}) = D_{H_2}(\text{газ. см.}) \cdot M(H_2) = 3{,}6 \cdot 2 = 7{,}2$ г/моль;
   $M_{ср.}(\text{кон. см.}) = D_{H_2}(\text{газ. см.}) \cdot M(H_2) = 4{,}23 \cdot 2 = 8{,}46$ г/моль.
3. Рассчитаем состав исходной смеси:
   $M_{ср.}(\text{исх. см.}) = \chi(C_2H_4)M(C_2H_4) + \chi(H_2)M(H_2)$.

   Если общее количество вещества равно 1 моль, молярные доли компонентов равны их количествам веществ. Пусть $\chi(C_2H_4) = x$, тогда $\chi(H_2) = 1 - x$.
   $x \cdot 28 + (1 - x) \cdot 2 = 7{,}2; \quad 26x = 5{,}2; \quad x = 0{,}2.$

   Исходная смесь содержит 0,2 моль C_2H_4 и 0,8 моль H_2.
4. После реакции гидрирования $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ получим смесь C_2H_4, H_2 и C_2H_6.
5. Согласно закону сохранения массы масса газовой смеси в результате гидрирования не меняется:
   $m(\text{кон. см.}) = m(\text{исх. см.}) = 7{,}2$ г.
6. Вычислим количество вещества конечной газовой смеси:
   $n(\text{кон. см.}) = \frac{m}{M_{ср.}} = \frac{7{,}2}{8{,}46} = 0{,}851$ моль.
7. Определим состав конечной смеси. Пусть в реакцию вступает z моль H_2, тогда в реакцию вступает также z моль C_2H_4 и в результате реакции образуется z моль C_2H_6. Изменение общего количества веществ в результате реакции Δn составляет $2z - z = z$. Рассчитав $\Delta n = 1 - 0{,}851 = 0{,}149$ моль, найдем: $z = 0{,}149$.

   В конечной смеси
   $n(C_2H_4) = 0{,}2 - 0{,}149 = 0{,}051$ моль;
   $n(H_2) = 0{,}8 - 0{,}149 = 0{,}651$ моль;
   $n(C_2H_6) = 0{,}149$ моль.
8. Выход реакции гидрирования вычисляем как отношение реально полученного количества вещества C_2H_6 к количеству вещества, рассчитанному по уравнению химической реакции (т. е. теоретически возможной величине). Теоретическое количество вещества C_2H_6 рассчитываем по недостатку. В недостатке в исходной смеси находится этен.
   $n(C_2H_6, \text{теор.}) = 0{,}2$ моль,
   $\boldsymbol{\eta(C_2H_6)} = \frac{0{,}149 \cdot 100}{0{,}2} = 74{,}5\%.$

9. Определяем объемные доли веществ в полученной газовой смеси. Поскольку для газов $\varphi = \chi$:

$$\boldsymbol{\varphi(C_2H_6)} = \frac{0{,}149}{0{,}851} \cdot 100 = 17{,}5\%;$$

$$\boldsymbol{\varphi(C_2H_4)} = \frac{0{,}051}{0{,}851} \cdot 100 = 6\%;$$

$$\boldsymbol{\varphi(H_2)} = \frac{0{,}651}{0{,}851} \cdot 100 = 76{,}5\%.$$

Пример 3. Определите массу 1,2-дихлорпропана, необходимую для получения 3,36 г пропена, учитывая, что реакция 1,2-дихлорпропана с избытком цинка протекает с выходом 72,7%.

Решение:

1. Запишем уравнение химической реакции получения пропена:

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + Zn \rightarrow CH_3{-}CH{=}CH_2 + ZnCl_2$$

2. Вычислим количество вещества реально полученного продукта:

$$n(C_3H_6) = \frac{m(C_3H_6)}{M(C_3H_6)} = \frac{3{,}36}{42} = 0{,}08 \text{ моль}.$$

3. Определим теоретически возможное количество вещества пропена и соответственно количество вещества исходного дихлорпропана:

$$n(\text{теор.}) = \frac{n(\text{практ.})}{\eta} = \frac{0{,}08}{0{,}727} = 0{,}11 \text{ моль}.$$

4. Масса 1,2-дихлорпропана, взятая для реакции:

$$\boldsymbol{m(C_3H_6Cl_2)} = 0{,}11 \cdot 111 = 12{,}2 \text{ г}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Приведите структурные формулы всех возможных изомерных алкенов состава C_6H_{12}, назовите каждый изомер.
2. Назовите следующие соединения:
   а) $CH_3{-}C(C_2H_5){=}C(C_2H_5){-}CH_2{-}CH_3$
   б) $CH_3{-}C(C_2H_5){=}CH{-}CH(CH_3)_2$
   Для какого из этих соединений возможны *цис*- и *транс*-изомеры?
3. Даны пары соединений:
   а) и $CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$
   б) и $CH_2{=}CH(CH_2)_2CH_3$
   в) $CH_2{=}CHCH_2Cl$ и
   Для каждой пары предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого исходного соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.
4. Назовите соединение $CH_2\underset{\displaystyle CH_2CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CHCH_2Cl$ по заместительной номенклатуре. Какие типы изомерии возможны для данного соединения? Приведите по одному примеру изомеров каждого типа. Назовите любой из изомеров по заместительной номенклатуре.

5. Напишите структурные формулы и укажите названия веществ, которые между собой являются: а) гомологами; б) изомерами:
   1) этен; 2) пентен-1; 3) 1,2-дихлорпропен; 4) 1-хлорпропен; 5) 2-хлорпропен.
6. С какими из перечисленных реагентов будет вступать в реакцию 3-метилпентен-1: бромная вода, хлорид натрия, натрий, вода, водород, перманганат калия в кислой среде, бромоводород? Напишите соответствующие химические уравнения реакций, укажите условия их протекания.
7. При пропускании каких из перечисленных веществ через раствор перманганата калия происходит его обесцвечивание: бутен-1, пропан, углекислый газ, этан, пропен? Приведите соответствующие уравнения химических реакций.
8. Предложите схему получения: а) 2-метилбутена-2 из 1-бром-3-метилбутана; б) 2-бромбутана из 1-бромбутана.
9. Запишите уравнения химических реакций и назовите вещества A, B, C для следующих цепочек превращений:

   а) $CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2O,\,H^+} A \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ,\,H^+} B \xrightarrow{Cl_2,\,t^\circ} C$

   б) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{Br_2} A \xrightarrow{Zn} B \xrightarrow{H_2,\,Ni} C$

   в) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2,\,h\nu} A \xrightarrow{KOH\,(спирт.\ р\text{-}р)} B \xrightarrow{Br_2} C$

   г) $CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{KOH\,(спирт.\ р\text{-}р)} B \xrightarrow{KMnO_4,\,H_2O} C$

10. Предложите схемы следующих превращений, назовите вещество X:

    а) $CH_3CHBrCH_2Br \to X \to CH_3CHClCH_3$
    б) $CH_3CH_2CHBrCH_2Br \to X \to CH_3CH_2CHOHCH_2OH$
    в) $CH_3CH_2CH_2Br \to X \to CH_3CHBrCH_3$
    г) $CH_3CH_2CH_2OH \to X \to CH_3CHOHCH_3$

11. Определите строение этиленового углеводорода, если на полное каталитическое гидрирование 21 г этого вещества потребовалось 6,72 л (н. у.) водорода. Напишите структурную формулу продукта гидрирования, если известно, что он содержит один третичный атом углерода.
    Ответ. C_5H_{12}.
12. При сжигании углеводорода, плотность паров которого равна 3,75 г/л (н. у.), получено 13,44 л углекислого газа и 10,8 г воды. Определите формулу углеводорода.
    Ответ. C_6H_{12}.
13. При добавлении какого газообразного углеводорода к газовой смеси, состоящей из азота и оксида углерода(II), плотность газовой смеси будет равна 1,25 г/л (н. у.)?
    Ответ. C_2H_4.
14. 15 г смеси гексана, циклогексана и циклогексена обесцветили 76,8 г раствора брома в тетрахлорметане с массовой долей брома 10%. Определите массовую долю циклогексена в смеси.
    Ответ. $\omega(C_6H_{10}) = 26{,}2\%$.
15. Смесь этана и пропена с равными объемными долями пропустили через избыток бромной воды. Масса оставшегося газа оказалась

в 2,4 раза меньше массы исходной смеси газов. Определите относительную плотность исходной газовой смеси по водороду.
Ответ. 18.

16. При пропускании смеси этана и этена через колбу с бромной водой масса колбы увеличилась на 2,8 г. При полном сгорании исходной смеси веществ образуется 8,96 л (н. у.) CO_2. Определите состав исходной смеси углеводородов в процентах по объему.
Ответ. $\varphi(C_2H_6) = \varphi(C_2H_4) = 50\%$.

17. Смесь углекислого газа, пропана и этена имеет плотность по водороду 18. Определите состав смеси (в % по объему), если эта смесь может обесцветить 100 г раствора брома в хлороформе ($CHCl_3$) с массовой долей брома 4%, а при пропускании того же количества смеси через избыток раствора гидроксида кальция выпадает 2 г осадка.
Ответ. $\varphi(CO_2) = 40\%$, $\varphi(C_3H_8) = 10\%$, $\varphi(C_2H_4) = 50\%$.

18. Через 450 г раствора брома в тетрахлорметане с массовой долей брома 3,2% пропустили смесь бутана, бутена-1 и бутена-2. Раствор брома полностью обесцветился после пропускания 3,36 л (н. у.) этой смеси, а исходные углеводороды прореагировали полностью. Определите объем кислорода (н. у.), необходимый для сжигания этой смеси.
Ответ. 20,8 л.

19. 77,4 г смеси насыщенного и этиленового углеводородов, содержащих одинаковое количество атомов углерода, реагирует с 20,16 л (н. у.) бромоводорода. Определите объемные доли веществ в исходной смеси и напишите структурные формулы углеводородов, если известно, что продукт взаимодействия этиленового углеводорода с бромом в 50,5 раз тяжелее гелия.
Ответ. $\varphi(C_3H_6) = \varphi(C_3H_8) = 50\%$.

20. При взаимодействии одного и того же количества алкена с различными галогеноводородами образуется 15,7 г хлорпроизводного и 24,6 г бромпроизводного соответственно. Определите молекулярную формулу алкена и напишите уравнение его реакции с HBr.
Ответ. C_3H_6.

21. При взаимодействии одного и того же количества алкена с галогеном и галогеноводородом образуется соответственно 5,65 г дихлорпроизводного и 3,925 г монохлорпроизводного. Определите молекулярную формулу алкена и напишите уравнение его реакции с хлором.
Ответ. C_3H_6.

22. При взаимодействии одного и того же количества алкена с различными галогенами образуется 4,95 г дихлорпроизводного и 9,4 г дибромпроизводного. Назовите алкен. Приведите уравнения соответствующих реакций.
Ответ. Этен.

23. При сжигании хлоралкена массой 15,3 г получена смесь газов (200 °C) общей массой 40,9 г. Определите молекулярную и структурную формулы органического вещества, если известно, что оно может существовать в виде двух геометрических изомеров. Напишите уравнение реакции исходного вещества с хлороводородом.
Ответ. 1-Хлорпропен.

24. Некоторое количество насыщенного алкилхлорида обработали избытком спиртовой щелочи. Половина образовавшегося объема газа

может обесцветить 120 г раствора брома в четыреххлористом углероде с массовой долей брома 20%, а при сожжении второй половины объема газа образуется 10,08 л (н. у.) CO_2. Предложите возможные формулы исходного хлорпроизводного и рассчитайте его массу, если выход первой реакции составил 60%.
Ответ. $m(C_3H_7Cl) = 39{,}25$ г.

25. Газовую смесь, состоящую из этена и водорода, с относительной плотностью по водороду 4,9, пропустили над платиновым катализатором. При этом образовалась газовая смесь с плотностью на 20% больше плотности исходной газовой смеси. Определите объемные доли веществ в полученной газовой смеси.
Ответ. $\varphi(H_2) = 64\%$, $\varphi(C_2H_4) = 16\%$, $\varphi(C_2H_6) = 20\%$.

26. Метилбутан пропустили над нагретым платиновым катализатором, при этом плотность газовой смеси уменьшилась на 12%, а часть исходного вещества превратилась в алкен. Определите объемные доли веществ в полученной газовой смеси и выход реакции дегидрирования.
Ответ. $\varphi(H_2) = \varphi(C_5H_{10}) = 12\%$, $\varphi(C_5H_{12}) = 76\%$; $\eta = 13{,}6\%$.

27. Газовую смесь, состоящую из пентена и водорода, с относительной плотностью по гелию 12, пропустили над никелевым катализатором. При этом образовалась газовая смесь с относительной плотностью по гелию 14,1. Определите выход реакции гидрирования и объемные доли веществ в полученной газовой смеси.
Ответ. $\eta = 22\%$; $\varphi(H_2) = 20{,}5\%$, $\varphi(C_5H_{10}) = 62{,}0\%$, $\varphi(C_5H_{12}) = 17{,}5\%$.

28. Смесь этена с бутаном с относительной плотностью по водороду 21,5 сожгли. Продукты сгорания этой смеси, занимающие объем 22,4 л (н. у.), пропустили через избыток раствора гидроксида кальция. Определите массу выпавшего осадка.
Ответ. 300 г.

29. Смесь бутана, пропана и пропена массой 35,2 г занимает объем 16,8 л (н. у.). Определите объемный состав смеси, если известно, что массовая доля углерода как элемента в смеси равна 83,52%.
Ответ. $V(C_4H_{10}) = 4{,}48$ л, $V(C_3H_8) = 5{,}6$ л, $V(C_3H_6) = 6{,}72$ л.

30. Смесь алкана и алкена, содержащих по 26 и 16 электронов в молекуле соответственно, сожгли в избытке кислорода. На сжигание алкена требуется в три раза больший объем кислорода, чем на сжигание алкана. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(C_2H_4) = 76\%$, $\omega(C_3H_8) = 24\%$.

31. Смесь этана и пропена пропустили через избыток холодного водного раствора перманганата калия. Объем оставшегося газа оказался в 2 раза меньше объема исходной смеси газов (все объемы измерены при одинаковых условиях). Определите плотность (н. у.) исходной газовой смеси.
Ответ. 1,607 г/л.

32. При действии избытка водного раствора перманганата калия на 10,5 г этиленового углеводорода образовалось органическое соединение массой 15,6 г. Известно, что в результате реакции этого алкена с горячим подкисленным раствором перманганата калия образуются кетон и углекислый газ. Определите молекулярную

и структурную формулы исходного алкена и напишите уравнения всех упомянутых реакций.
Ответ. 2-Метилбутен-2.

33. Углеводород нециклического строения массой 16,8 г, реагирующий с водородом в одну стадию, способен присоединить 6,72 л (н. у.) водорода в присутствии катализатора, в результате чего образуется только одно бромпроизводное. Определите молекулярную и структурную формулы исходного вещества и напишите уравнение его реакции с бромоводородом.
Ответ. Бутен-2.

34. Массовая доля углерода в углеводороде составляет 85,71%. Данный углеводород вступает в реакцию гидратации, при этом образуется соединение, молярная масса которого в 1,214 раз превышает молярную массу исходного углеводорода. В молекуле углеводорода присутствуют только первичные и третичные атомы углерода. Установите исходное вещество, напишите его молекулярную и структурную формулы и уравнение реакции гидратации.
Ответ. 2,3-Диметилбутен-2.

35. При сгорании 17,5 г органического вещества получили 28 л (н. у.) углекислого газа и 22,5 мл воды. Плотность паров этого вещества (н. у.) составляет 3,125 г/мл. Известно, что вещество было получено в результате дегидратации третичного спирта. Установите исходное вещество, напишите его молекулярную и структурную формулы и уравнение реакции получения данного вещества дегидратацией соответствующего спирта.
Ответ. 2-Метилбутен-2.

36. Смесь *цис*- и *транс*-изомеров этиленового углеводорода общим объемом 1,568 л (н. у.) пропустили через избыток водного раствора перманганата калия, в результате образовался двухатомный спирт массой 6,30 г. Установите молекулярную формулу алкена и приведите структурную формулу его *транс*-изомера.
Ответ. Бутен-2.

Глава 29

ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

***Диеновые углеводороды* (*алкадиены*)** — ненасыщенные углеводороды состава C_nH_{2n-2}, молекулы которых содержат две двойные связи между атомами углерода. Названия диенов получают из названия соответствующих алканов заменой суффикса «-ан» на «-диен». При нумерации углеродной цепи двойные связи должны получить наименьшие номера. Для диенов характерна структурная изомерия (углеродной цепи, положения двойных связей и межклассовая — они изомерны алкинам и циклоалкенам), а также пространственная *цис-*, *транс-* и *Z*, *E*-изомерия.

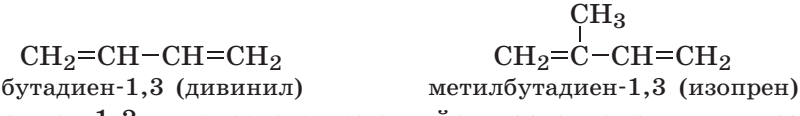
В зависимости от взаимного расположения двойных связей различают алкадиены с кумулированными двойными связями (аллены), сопряженные диены и диены с изолированными двойными связями.

Аллены — это алкадиены, у которых обе двойные связи находятся у одного атома углерода, например $H_2C{=}C{=}CH_2$. Центральный атом углерода в аллене имеет *sp*-гибридизацию.

Изолированные диены — это диены, в которых между двойными связями имеется больше одной одинарной связи C–C, например гексадиен-1,5:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Сопряженные диены имеют наибольшую практическую ценность — они являются исходным сырьем для получения синтетических полимерных материалов. В этих диенах двойные связи разделены в цепи только одной σ-связью, например:



Бутадиен-1,3 — легко сжижающийся газ с неприятным запахом. Изопрен — легкокипящая жидкость ($t_{кип} = 34\,^{\circ}C$).

В сопряженных диенах *p*-электронные облака двойных связей перекрываются между собой, образуя единое *p*-электронное облако, при этом *p*-электроны не принадлежат определенным связям, а делокализованы по всем четырем атомам сопряженной системы (π,π-сопряжение, см. разд. 25.3.2), как, например, в молекуле бутадиена-1,3.

По причине важной роли сопряженных диенов далее будут рассмотрены только они.

29.1. Получение сопряженных алкадиенов

1. Основной промышленный способ получения диенов — дегидрирование алканов.

Бутадиен получают из бутан-бутеновой фракции, выделяемой при крекинге нефти:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\, Cr_2O_3,\, Al_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

Аналогичным способом получают изопрен из изопентан-изопентеновой фракции крекинга нефти:

$$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{t^\circ,\, Cr_2O_3,\, Al_2O_3} CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2 + 2H_2$$

2. По методу Лебедева бутадиен-1,3 получают в результате одновременно протекающих процессов дегидратации и дегидрирования на смешанных катализаторах:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{t^\circ,\, Al_2O_3,\, ZnO} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

3. Дегидратация диолов:

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{H_3PO_4,\, NaPO_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O$$

$$\underset{OH}{CH_2}{-}\underset{CH_3}{CH}{-}CH_2{-}\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{Al_2O_3} CH_2{=}\underset{CH_3}{C}{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O$$

4. Дегидрогалогенирование дигалогенопроизводных спиртовой щелочью:

$$CH_2Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl + 2KOH \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + 2KCl$$

5. Дегалогенирование тетрагалогенопроизводных цинком или магнием:

$$CH_2Cl{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2Cl + 2Zn \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2ZnCl_2$$

Методами **3**, **4** и **5** пользуются для получения небольших партий углеводородов.

29.2. Химические свойства алкадиенов

Для диеновых углеводородов, как и для алкенов, характерны реакции электрофильного присоединения (A_E). Однако из-за сопряжения при присоединении 1 моль реагента к 1 моль диена образуется смесь двух продуктов: продукт 1,4-присоединения по концам сопряженной системы с перемещением двойной связи в центр и продукт 1,2-присоединения по одной из двойных связей. Соотношение продуктов присоединения зависит от конкретных условий — температуры реакции, природы растворителя.

1. ***Галогенирование.***

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$$
$$\rightarrow \underset{\substack{\text{1,4-дибромбутен-2}\\ \text{(80\% при 40 °C)}}}{BrCH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{\substack{\text{3,4-дибромбутен-1}\\ \text{(20\% при 40 °C)}}}{BrCH_2{-}CHBr{-}CH{=}CH_2}$$

При избытке брома образуется тетрабромпроизводное:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \underset{\text{1,2,3,4-тетрабромбутан}}{BrCH_2{-}CHBr{-}CHBr{-}CH_2Br}$$

2. *Гидрогалогенирование*.

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow$$
$$\rightarrow \underset{\text{1-бромбутен-2 (основной продукт)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{\text{3-бромбутен-1 (побочный продукт)}}{CH_3CHBrCH{=}CH_2}$$

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow \underset{\text{(основной продукт)}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH{-}CH_2Br} + \underset{\text{(побочный продукт)}}{CH_3{-}\overset{\displaystyle Br}{\overset{\displaystyle |}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}{-}CH{=}CH_2}$$

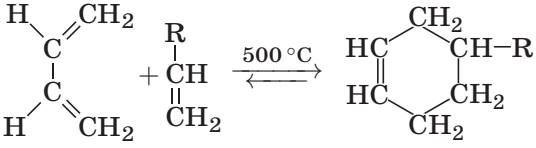
3. *Гидрирование*.

В зависимости от состава реакционной смеси и продолжительности процесса возможно присоединение 1 или 2 моль водорода:

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} \underset{\text{бутен-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + \underset{\text{бутен-1}}{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

4. *Циклоприсоединение* (реакция Дильса—Альдера) имеет большую ценность для получения соединений, содержащих шестичленные циклы:



5. *Полимеризация*.

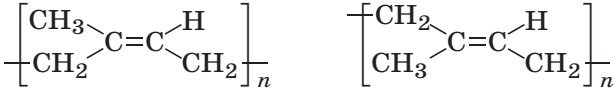
Диеновые углеводороды легко полимеризуются в присутствии многих катализаторов, в частности в кислой среде при нагревании. Полимеризация бутадиена-1,3 происходит по пути 1,4-присоединения, но с примесью продуктов 1,2-присоединения:

$$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \underset{\text{бутадиеновый каучук}}{\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_n}$$

При полимеризации метилбутадиена-1,3 получают изопреновый каучук:

$$n CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \left[CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CH{-}CH_2\right]_n$$

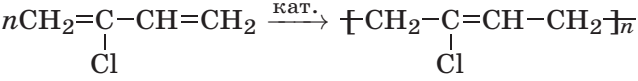
В природном каучуке изопреновые звенья имеют *цис*-конфигурацию. Изопреновый каучук с *транс*-конфигурацией известен под названием *гуттаперча*.



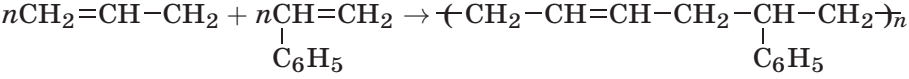
В том случае, когда продукт характеризуется одинаковой (либо *цис*-, либо *транс*-) конфигурацией всех элементарных звеньев, гово-

рят о *стереорегулярности соединения*. Стереорегулярность повышает качество каучука.

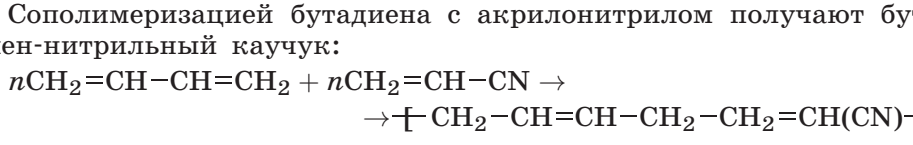
Полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) синтезируют хлоропреновый каучук:



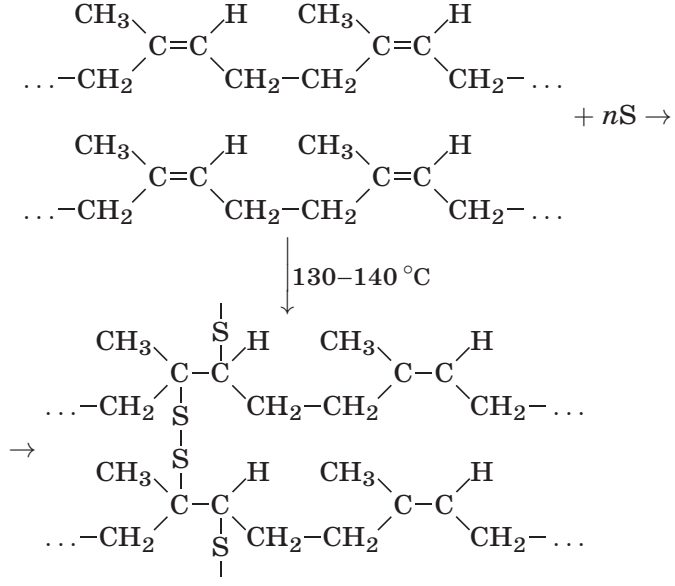
Некоторые каучуки получают сополимеризацией нескольких разных мономеров, например, бутадиен-стирольный каучук получают сополимеризацией бутадиена со стиролом:



Сополимеризацией бутадиена с акрилонитрилом получают бутадиен-нитрильный каучук:



Для получения резины каучуки подвергают *вулканизации*. Для этого в каучук добавляют различные наполнители (сажу, оксид титана) и серу, затем смесь нагревают. При этом атомы серы сшивают между собой отдельные цепи полимера, образуя прочную сетчатую структуру.



Чем больше сшивок между отдельными углеродными цепями, тем тверже полимер. Практически полностью сшитый полимер называется *эбонит*.

Пример решения задачи

Пример. При полном каталитическом гидрировании некоторого диенового углеводорода массой 6,8 г было получено 7,2 г алкана. Определите молекулярную формулу исходного алкадиена, напишите структурные формулы возможных изомерных диенов такого состава и назовите их.

Решение:

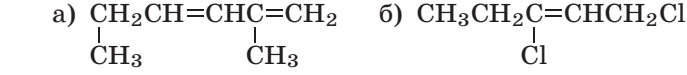
1. Напишем уравнение реакции гидрирования диена:
   $C_nH_{2n-2} + 2H_2 = C_nH_{2n+2}$
2. Вычислим массу и количество вещества водорода, вступившего в реакцию:
   $m(H_2) = 7{,}2 - 6{,}8 = 0{,}4$ г; $n(H_2) = \frac{m(H_2)}{M(H_2)} = \frac{0{,}4}{2} = 0{,}2$ моль.
3. В соответствии с уравнением в реакцию гидрирования вступает в 2 раза меньшее количество диена:
   $n(C_nH_{2n-2}) = \frac{n(H_2)}{2} = \frac{0{,}2}{2} = 0{,}1$ моль.
4. Определим молярную массу и формулу диенового углеводорода:
   $M(C_nH_{2n-2}) = \frac{m(C_nH_{2n-2})}{n(C_nH_{2n-2})} = \frac{6{,}8}{0{,}1} = 68$ г/моль.
   $12n + 2n - 2 = 68$; $14n = 70$; $n = 5$.
   Формула исходного вещества — C_5H_8.
5. Напишем формулы возможных изомеров и назовем их:

$\mathbf{CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3}$	пентадиен-1,3
$\mathbf{CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2}$	пентадиен-1,4
$\mathbf{CH_3{-}CH{=}C{=}CH{-}CH_3}$	пентадиен-2,3
$\mathbf{CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3}$	пентадиен-1,2
$\mathbf{CH_2{=}C{=}C(CH_3){-}CH_3}$	3-метилбутадиен-1,2

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Сколько диеновых углеводородов изомерно циклобутену? Напишите формулы этих веществ и дайте им названия по систематической номенклатуре.
2. Напишите структурные формулы изомерных диенов состава C_6H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.
3. Какой метилгексадиен существует в форме четырех пространственных изомеров?
   Ответ. 3-Метилгексадиен-2,4.
4. Даны пары соединений:
   а) $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$ и $CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$
   б) и $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$
   Для каждой пары предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.

5. Предложите схему проведения синтеза, используя только неорганические реагенты: а) бутадиена-1,3 из этана; б) изопрена из пентана; в) хлоропрена из метана.
6. Какие типы изомерии возможны для следующих соединений:



Приведите по одному примеру изомеров каждого типа. Назовите любой из изомеров по заместительной номенклатуре.
7. Углеводород X, подвергающийся полимеризации, в реакции с избытком брома образует соединение состава $C_5H_8Br_4$, а при гидрировании превращается в разветвленный углеводород C_5H_{12}. Назовите соединение X и напишите уравнения соответствующих химических реакций.
Ответ. Метилбутадиен-1,3.
8. С какими из перечисленных ниже веществ будет взаимодействовать изопрен: H_2, Na, HBr, Br_2, NaOH, O_2? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
9. Предложите способ получения бутадиена-1,3 из углерода и любых неорганических реагентов.
10. Напишите уравнения реакций, соответствующие данным цепочкам химических превращений. Установите все неизвестные вещества:

а) этанол $\xrightarrow[\text{реакция Лебедева}]{t^\circ,\ Al_2O_3,\ ZnO} X_1 \xrightarrow[t^\circ,\ Ni]{H_2\ (\text{изб.})} X_2 \xrightarrow{h\nu,\ Br_2} X_3 \xrightarrow{t^\circ,\ KOH\ (\text{спирт. р-р})}$
$\rightarrow X_4 \xrightarrow[0-20\ ^\circ C]{KMnO_4/H_2O}$ бутандиол-2,3

б) 1,2-дихлорэтан $\xrightarrow[(\text{изб.})]{KOH\ (\text{спирт. р-р}),\ t^\circ} X_1 \xrightarrow[1\ \text{моль}]{H_2/Ni} X_2 \xrightarrow{H_2O/H^+}$
$\rightarrow$ этанол $\xrightarrow[\text{реакция Лебедева}]{t^\circ,\ Al_2O_3,\ ZnO} X_3 \xrightarrow{\text{полимеризация}} X_4$

11. При полном гидрировании смеси трех изомеров, одним из которых являлся бутадиен-1,3, был получен только один алкан. Предложите структурные формулы соединений, которые могут быть получены при обработке HBr этой смеси изомеров, назовите все соединения.
12. Относительная плотность некоторого алкадиена по гелию равна 13,5. Определите углеводород, напишите формулы его изомеров и назовите их.
Ответ. C_4H_6.
13. После пропускания смеси бутадиена-1,3 с избытком водорода над платиновым катализатором ее плотность возросла на 20%. Определите объемную долю бутадиена-1,3 в исходной смеси, считая, что диен подвергся полному гидрированию.
Ответ. 8,3%.
14. Сосуд заполнили газообразным алкадиеном. После полного термического разложения вещества и приведения к исходной температуре давление в сосуде увеличилось в 4 раза. Укажите углеводороды, которые могли бы дать подобный результат.
Ответ. C_5H_8.

15. Определите объем водорода, который потребуется для полного каталитического гидрирования 44,8 л (н. у.) смеси пропена и бутадиена-1,3, если ее плотность равна 2,143 г/л (н. у.).
Ответ. 67,2 л.
16. Смесь этилена и диенового углеводорода разветвленного строения объемом 4,48 л (н. у.) обесцвечивает 148 мл раствора брома в тетрахлориде углерода с массовой долей брома 15% и плотностью 1,802 г/мл. Определите структурную формулу диенового углеводорода, если известно, что при сжигании такого же количества исходной смеси образуется 9 г воды.
Ответ. Изопрен.
17. При полном каталитическом гидрировании некоторого диенового углеводорода массой 24,6 г получено 25,8 г алкана. Определите формулу исходного алкадиена, напишите структурные формулы не менее пяти его возможных изомеров и назовите их.
Ответ. C_6H_{10}.
18. На сжигание одного объема паров некоторого диенового углеводорода требуется в 33,3 раза больший объем воздуха (объемы газов измерены при одинаковых условиях). Определите углеводород, напишите структурные формулы его возможных изомеров и назовите их по систематической номенклатуре. (Считайте, что в воздухе содержится 21% кислорода по объему.)
Ответ. C_5H_8.
19. Для полного каталитического гидрирования 3,45 г смеси пропена и бутадиена-1,3 требуется 2,41 л водорода (при 11 °C и 98 кПа). Определите объемные доли газов в исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_4H_6) = 33{,}3\%$; $\varphi(C_4H_6) = 66{,}7\%$.
20. Раствор алкадиена в *н*-гексане, в котором массовая доля алкадиена составляла 20,0%, подвергли гидрированию в присутствии никелевого катализатора. После завершения гидрирования массовая доля образовавшегося алкана в полученной смеси составила 20,7730%. Определите формулу исходного алкадиена и напишите структурные формулы его изомеров.
Ответ. C_6H_{10}.

Глава 30

АЛКИНЫ

Алкины — ненасыщенные углеводороды с одной тройной связью, относящиеся к гомологическому ряду соединений с общей формулой C_nH_{2n-2}. Атомы углерода при тройной связи имеют *sp*-гибридизацию. Названия алкинов производятся от названий соответствующих насыщенных углеводородов с заменой суффикса «-ан» на «-ин». Нумерацию атомов начинают с того конца, ближе к которому находится тройная связь.

Для алкинов возможна изомерия, обусловленная изомерией углеродного скелета, изомерия положения тройной связи и межклассовая изомерия с циклоалкенами и алкадиенами.

По физическим свойствам алкины напоминают алканы и алкены. Низшие алкины C_2-C_4 представляют собой бесцветные газы, C_5-C_{16} — жидкости, высшие алкины — твердые вещества.

Температуры кипения алкинов несколько выше, чем у соответствующих алкенов. Подобно алканам и алкенам, алкины не растворимы в воде, но растворяются в полярных растворителях.

30.1. Получение алкинов

1. Реакция пиролиза метана (промышленный способ получения):

$$2CH_4 \xrightarrow{t^\circ} CH{\equiv}CH + 3H_2$$

2. Пиролиз этана или этилена:

$$CH_3{-}CH_3 \xrightarrow[-H_2]{t^\circ} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[-H_2]{t^\circ} CH{\equiv}CH$$

3. Взаимодействие ацетиленовых карбидов металлов с водой (получение в лабораторных условиях):

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

4. Прямой синтез на электрической дуге между угольными электродами в атмосфере водорода при температурах выше 3000 °C:

$$2C + H_2 \rightarrow HC{\equiv}CH$$

5. Дегидрогалогенирование дигалогеналканов:

$$CH_3{-}CH_2{-}CHBr_2 \xrightarrow{2KOH\,(спирт.\ р\text{-}р)} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$$

$$CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br \xrightarrow{2KOH\,(спирт.\ р\text{-}р)} CH_3{-}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O$$

6. Дегалогенирование тетрагалогеналканов:

$$CH_3CBr_2CHBr_2 + 2Zn \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}CH + 2ZnBr_2$$

7. Взаимодействие ацетиленидов металлов с галогенопроизводными (таким способом получают высшие гомологи ацетилена):

$CH_3{-}C{\equiv}CNa + C_2H_5Br \rightarrow CH_3{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 + NaBr$

$NaC{\equiv}CNa + 2C_2H_5Br \rightarrow C_2H_5{-}C{\equiv}C{-}C_2H_5 + 2NaBr$

30.2. Химические свойства алкинов

Химические свойства алкинов обусловлены наличием в их молекулах тройной связи. Тройная связь является сочетанием одной σ- и двух π-связей. Типичными для алкинов являются реакции *электрофильного присоединения* (A_E). Однако эти реакции у алкинов протекают медленнее, чем у алкенов.

1. ***Галогенирование.***

Галогены присоединяются к алкинам в две стадии:

$HC{\equiv}CH + Br_2 \rightarrow BrCH{=}CHBr$

$BrCH{=}CHBr + Br_2 \rightarrow Br_2CH{-}CHBr_2$

2. ***Гидрогалогенирование.***

Галогеноводороды присоединяются к тройной связи труднее, чем к двойной. Для активации реакции используется катализатор $HgCl_2$. Из ацетилена в результате гидрогалогенирования можно получить винилхлорид (хлорэтен), который используется для получения важного полимера — поливинилхлорида:

$HC{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl$

В случае избытка галогеноводорода происходит полное гидрогалогенирование, причем для несимметричных алкинов на каждой стадии присоединение идет по правилу Марковникова:

$CH_3{-}C{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_3{-}CCl{=}CH_2$

$CH_3{-}CCl{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3{-}CCl_2{-}CH_3$

3. ***Гидратация.***

Присоединение воды к алкинам (реакция Кучерова) проводится в кислой среде и катализируется солями ртути(II). При этом из ацетилена получается этаналь:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\,HgSO_4} CH_3{-}CHO$$

Гомологи ацетилена при гидратации дают кетоны:

$$CH_3{-}C{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\,HgSO_4} CH_3{-}C(O){-}CH_3$$

В этих реакциях на первой стадии образуются неустойчивые виниловые спирты (енолы), в которых гидроксигруппа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. Енолы быстро изомеризуются в более устойчивые карбонильные соединения.

4. ***Гидрирование.***

Алкины присоединяют водород в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni). Реакция протекает в две стадии, однако промежуточный алкен при этом трудно выделить:

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{Pt} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

5. ***Димеризация и тримеризация.***

В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем в зависимости от условий образуются различные продукты. Например, под действием водного раствора CuCl и NH_4Cl ацетилен димеризуется, образуя винилацетилен:

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}CH \rightarrow HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$$

Винилацетилен, присоединяя хлороводород, образует хлоропрен, используемый для получения хлоропренового каучука:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CH{-}CCl{=}CH_2$$

При пропускании ацетилена над активированным углем при 600 °C происходит его *тримеризация* с образованием бензола, другие алкины образуют при этом гомологи бензола:

$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{t^\circ,\ C_{акт.}} C_6H_6$$

$$3CH_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow{t^\circ,\ C_{акт.}} \underset{\substack{1,3,5\text{-триметилбензол}\\(\text{мезитилен})}}{C_6H_3(CH_3)_3}$$

6. ***Кислотные свойства алкинов.***

Алкины с концевой тройной связью, в которых атом водорода связан с углеродом, находящимся в *sp*-гибридном состоянии, способны отщеплять протон под действием сильных оснований, т. е. проявляют слабые кислотные свойства. Алкины, в отличие от алканов и алкенов, способны образовывать соли, называемые ацетиленидами:

$$R{-}C{\equiv}C{-}H + NaH \rightarrow R{-}C{\equiv}CNa + H_2$$

Ацетилениды серебра и меди(I) легко образуются и выпадают в осадок при пропускании алкина через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди(I). Эти реакции используются для обнаружения алкинов с концевой тройной связью:

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow \underset{\substack{\text{белый, чернеющий}\\\text{на воздухе осадок}}}{AgC{\equiv}CAg{\downarrow}} + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$R{-}C{\equiv}CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow \underset{\text{красный осадок}}{R{-}C{\equiv}CCu{\downarrow}} + NH_4Cl + NH_3$$

Ацетилениды легко разлагаются под действием сильных кислот с выделением исходного алкина:

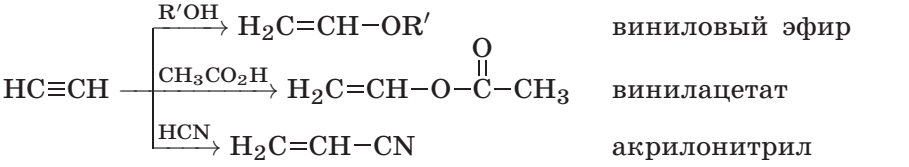
$$R{-}C{\equiv}CCu + HCl \rightarrow R{-}C{\equiv}CH + CuCl$$

Таким образом, используя реакции образования и разложения ацетиленидов, можно выделять алкины из их смеси с другими углеводородами.

7. ***Реакции винилирования.***

Характерны для ацетилена и алкинов с концевой тройной связью. К алкинам могут присоединяться спирты, фенолы, карбоновые кислоты, амины. При этом получаются винильные производные. Присоединение к гомологам ацетилена осуществляется по правилу Марковникова. Реакции катализируются солями ртути(II) и меди(I)

и служат способом получения различных мономеров для синтеза полимеров.



8. ***Окисление.***

Алкины окисляются различными окислителями, например перманганатом калия. В кислой среде происходит разрыв молекулы и образование карбоновых кислот:

$$5CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 10CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

Алкины с концевой тройной связью дают карбоновую кислоту и оксид углерода(IV):

$$5CH_3{-}C{\equiv}CH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3COOH + 5CO_2 + 12H_2O + 4K_2SO_4 + 8MnSO_4$$
$$HC{\equiv}CH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CO_2 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O$$

В нейтральном водном растворе ацетилен окисляется перманганатом калия до оксалата калия:

$$3HC{\equiv}CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC{-}COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

9. ***Горение.***

Ацетилен горит в кислороде с выделением большого количества тепла. Эта реакция используется для сварочных работ.

$$HC{\equiv}CH + 2{,}5O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O + Q$$

Примеры решения задач

Пример 1. Предложите химический способ разделения смеси, состоящей из пропана, этена и этина, с выделением компонентов в чистом виде.

Решение: Пропустим исходную смесь через аммиачный раствор оксида серебра. В ходе реакции образуется ацетиленид серебра, который выпадает в осадок:

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg{\downarrow} + 4NH_3 + 2H_2O$$

Оставшуюся газовую смесь пропустим через раствор брома в CCl_4, при этом этен превращается в 1,2-дибромэтан, который останется в растворе:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

В результате остается чистый пропан.

Чтобы выделить ацетилен в чистом виде, необходимо обработать осадок ацетиленида серебра избытком раствора соляной кислоты:

$$AgC{\equiv}AgC{\downarrow} + 2HCl \rightarrow CH{\equiv}CH + 2AgCl{\downarrow}$$

Наконец, для выделения этена из 1,2-дибромэтана обработаем последний цинковой пылью:

$$CH_2Br{-}CH_2Br + Zn \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$$

Пример 2. Смесь этана, этена и этина объемом 15,68 л (н. у.) пропустили через избыток аммиачного раствора оксида серебра, при этом образовалось 36 г осадка. При пропускании такого же объема смеси через раствор брома в четыреххлористом углероде объем смеси газов уменьшился на 5,6 л (н. у.). Определите объемные доли веществ в исходной газовой смеси.

Решение:

1. При пропускании исходной смеси через аммиачный раствор оксида серебра в реакцию будет вступать этин с образованием осадка ацетиленида серебра:

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Определим количество вещества и объем этина:

$$n(C_2H_2) = n(Ag_2C_2) = \frac{m(Ag_2C_2)}{M(Ag_2C_2)} = \frac{36}{240} = 0{,}15 \text{ моль};$$

$$V(C_2H_2) = 0{,}15 \cdot 22{,}4 = 3{,}36 \text{ л}.$$

2. При пропускании исходной смеси через раствор брома объем смеси газов уменьшается на 5,6 л за счет взаимодействия этина и этена с бромом:

$$C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow CHBr_2{-}CHBr_2$$

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}CH_2Br$$

Определим объем этена и этана:

$V(C_2H_4) = 5{,}6 - V(C_2H_2) = 5{,}6 - 3{,}36 = 2{,}24$ л,

тогда $V(C_2H_6) = 15{,}68 - 5{,}6 = 10{,}08$ л.

3. Найдем объемные доли веществ в исходной газовой смеси:

$$\varphi(C_2H_2) = \frac{V(C_2H_2)}{15{,}68} = \frac{3{,}36}{15{,}68} \cdot 100 = 21{,}43\%;$$

$$\varphi(C_2H_4) = \frac{V(C_2H_4)}{15{,}68} = \frac{2{,}24}{15{,}68} \cdot 100 = 14{,}29\%;$$

$$\varphi(C_2H_6) = \frac{V(C_2H_6)}{15{,}68} = \frac{10{,}08}{15{,}68} \cdot 100 = 64{,}28\%.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Относительная плотность некоторого газообразного алкина по водороду равна 27. Определите формулу алкина.
   Ответ. C_4H_6.
2. Сколько σ-связей в молекуле четвертого члена гомологического ряда алкинов?
   Ответ. 12 связей.
3. Предложите способ выделения бутадиена-1,3 из его смеси с бутином-1 и этином.
4. Напишите структурные формулы всех алкинов состава C_6H_{10}, имеющих в своем составе только один третичный атом углерода, и назовите их.

5. Какие из перечисленных углеводородов являются изомерами, а какие — гомологами: гексин-3; 3-метилпентин-1; гексин-2; пентин-2; 3-метилбутин-1?
6. Изобразите структурные формулы всех алкинов, изомерных пентину-1, и назовите их.
7. Выберите пары изомеров из перечисленных веществ: 3-метилпентин-1; пентен-2; 2-метилбутадиен-1,3; 1-метилциклопентен.
8. Выберите изомеры и гомологи из перечисленных веществ: метилбутин-1; пентен-2; гексин-3; циклопентен; 2-метилгексин-3; гексадиен-1,3; 3-метилбутен-1.
9. Даны пары соединений:

   а) и $CH{\equiv}CHCH_3$ б) $CH_2{=}CHCH{=}CH_2$ и $CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$

   Для каждой пары предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого исходного соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.
10. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, которые при каталитическом гидрировании образуют 2-метилпентан. Назовите их по систематической номенклатуре.
    Ответ. 4-Метилпентин-1, 4-метилпентин-2.
11. При полном гидрировании смеси трех изомеров, один из которых — бутин-1, был получен только один алкан. Предложите структурные формулы соединений, которые могут быть получены при обработке избытком HCl этой смеси изомеров.
12. Предложите способ выделения бутадиена-1,3 из его смеси с этином и бутином-1. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. Предложите способ выделения бутина-2 из его смеси с бутином-1. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
14. Предложите способ разделения газовой смеси, состоящей из бутина-1, бутина-2, бутана и углекислого газа, и выделения компонентов смеси в чистом виде. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
15. Предложите способы получения: а) ацетилена из этилена; б) бутина-2 из бутена-2; в) 1-бром-1-фенилэтана из карбида кальция.
16. Осуществите цепочки химических превращений:
    а) карбонат кальция → оксид кальция → карбид кальция → этин → → винилацетилен → бутан → метилпропан;
    б) ацетилен → винилацетилен → бутадиен-1,3 → 1,4-дибромбутан;
    в) 2-бромбутан → бутен-2 $\xrightarrow[0-20\,^\circ C]{KMnO_4/H_2O}$ X_1 $\xrightarrow[(изб.)]{HBr}$ X_2 $\xrightarrow[(изб.)]{KOH\,(спирт.\ р\text{-}р)/t^\circ}$ $\rightarrow X_3$ $\xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O/H^+}$ X_4
17. Предложите способы получения:
    а) 2,3-дибромбутана из ацетилена; б) бензола из метана;
    в) 1-хлорэтена из этана; г) бутен-1-ина-3 из углерода.
18. Газовая смесь состоит из пропана, пропина и циклопропана. Предложите способ выделения каждого компонента газовой смеси

в индивидуальном виде. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

19. Предложите способ идентификации веществ в смесях:

а) циклогексан, циклогексен, пентин-1;
б) этан, циклопропан, пропин;
в) углекислый газ, ацетилен, метан, циклопропан.

20. При полном гидрохлорировании алкина массой 2,16 г образуется вещество массой 5,08 г. Установите строение алкина, если известно, что он не взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра.
Ответ. Бутин-2.

21. После пропускания 100 л (н. у.) смеси этана, пропена и пропина через аммиачный раствор оксида серебра ее объем стал равным 80 л (н. у.). После пропускания точно такого же объема смеси через бромную воду ее объем уменьшился на 40 л (н. у.). Определите объемные доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_3H_4) = \varphi(C_3H_6) = 20\%$, $\varphi(C_2H_6) = 60\%$.

22. Смесь бутана и бутина-1 пропустили через избыток аммиачного раствора оксида серебра. Объем полученного газа оказался в 4 раза меньше объема исходной смеси газов (все объемы измерены при одинаковых условиях). Определите плотность (н. у.) исходной газовой смеси.
Ответ. 2,455 г/мл.

23. Смесь пентина-1 и циклогексена обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра, при этом образовалось 17,5 г осадка. В результате реакции такого же количества исходной смеси с избытком бромной воды масса продуктов реакции оказалась на 48 г больше массы исходной смеси углеводородов. Определите молярные доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_5H_8) = \varphi(C_6H_{10}) = 50\%$.

24. При пропускании смеси этана и этина через колбу с бромной водой масса колбы увеличилась на 2,6 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси выделилось 8,96 л (н. у.) углекислого газа. Определите объемные доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_2H_4) = \varphi(C_2H_6) = 50\%$.

25. Смесь пропена и пропина сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток раствора гидроксида кальция, при этом выпало 60 г осадка. Определите массу исходной смеси, если на ее полное гидрирование необходим объем водорода, в 1,5 раза больший ее собственного объема.
Ответ. 24,6 г.

26. Смесь метана и алкина с относительной плотностью по водороду 17,6 подвергли каталитическому гидрированию. Определите формулу алкина и массовые доли веществ в исходной смеси, если на полное ее гидрирование расходуется объем водорода, в 1,6 раза больший объема исходной смеси.
Ответ. C_3H_4.

27. Определите массу гидроксида калия, прореагировавшего с 1,2-дибром-3,3-диметилпентаном в спиртовом растворе, если при этом образовалось 24 г алкина. Назовите алкин.
Ответ. 28 г; 3,3-диметилпентин-1.

28. 1,2-дибромпропан массой 4,04 г обработали 19,6 г 20%-го раствора гидроксида калия в этаноле. Вычислите массу веществ, которые остаются в остатке после завершения реакции и выпаривания раствора.
Ответ. $m(KBr) = 4{,}76$ г и $m(KOH) = 1{,}68$ г.
29. При обработке водой пропина в присутствии солей ртути и серной кислоты было получено 23,2 г ацетона, при этом выход реакции составил 40%. Какой объем пропина (н. у.) был взят?
Ответ. 22,4 л.
30. Ацетиленовый углеводород, содержащий пять углеродных атомов в главной цепи, присоединяет 40 г брома. При этом образуется 52 г продукта реакции. Определите строение углеводорода, если известно, что он не вступает в реакцию с аммиачным раствором оксида серебра.
Ответ. 4,4-Диметилпентин-2.
31. Карбид кальция обработали избытком воды. Выделившийся газ занял объем 4,48 л (н. у.). Рассчитайте объем 20%-й соляной кислоты ($\rho = 1{,}10$ г/мл), необходимый для полной нейтрализации образовавшейся щелочи.
Ответ. 66,36 мл.
32. Смесь карбида алюминия и карбида кальция общей массой 2,72 г обработали избытком соляной кислоты. Выделившуюся смесь углеводородов сожгли, а продукты сгорания пропустили через избыток раствора гидроксида бария, при этом образовалось 13,8 г осадка. Определите объемные доли веществ в газовой смеси углеводородов, образовавшейся при гидролизе карбидов.
Ответ. $\varphi(CH_4) = 60\%$, $\varphi(C_2H_2) = 40\%$.
33. Смесь газообразных этиленового и ацетиленового углеводородов, содержащих одинаковое число атомов углерода, которая занимает объем 7,84 л (н. у.), может присоединить 80 г брома. Образовавшаяся при этом смесь продуктов присоединения брома имеет массу 94,4 г. Определите строение и состав (в % по массе) исходной смеси углеводородов.
Ответ. $\omega(C_3H_4) = 41{,}67\%$, $\omega(C_3H_6) = 58{,}33\%$.
34. Смесь алкана, алкена и алкина, содержащих одинаковое число атомов углерода, объемом 2,8 л (н. у.) может прореагировать с 17,4 г оксида серебра (в аммиачном растворе) или обесцветить 875 г бромной воды с массовой долей брома 3,2%. Определите качественный состав и объемные доли веществ в исходной смеси углеводородов, если ее масса составляла 3,4 г.
Ответ. $\varphi(C_2H_6) = \varphi(C_2H_4) = 20\%$, $\varphi(C_2H_2) = 60\%$.
35. Установите углеводород ацетиленового ряда, который в реакции с 96 г брома дает 112,2 г продукта. Известно также, что углеводород не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра.
Ответ. Бутин-2.
36. Масса твердого вещества, образующегося при пропускании смеси ацетилена и бутина-1 через избыток аммиачного раствора оксида серебра, в 7,4 раза больше массы смеси углеводородов. Вычислите объемные доли веществ в исходной смеси углеводородов.
Ответ. $\omega(C_2H_2) = 83{,}4\%$, $\omega(C_4H_6) = 16{,}6\%$.

37. Раствор изопрена и пентина-2 в гексане массой 4,56 г может прореагировать с 2,8 г брома. Вычислите массовую долю гексана в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_6H_{14}) = 86{,}95\%$.

38. Определите объем воздуха, необходимый для сжигания 11,2 л (25 °C; 97,33 кПа) смеси пропена и ацетилена с плотностью, равной при этих условиях плотности одного из алканов.
Ответ. 140,8 л.

39. При полном каталитическом гидрировании смеси, состоящей из пропина и циклопропана, плотность газовой смеси увеличилась в 1,068 раз. Определите процентный объемный и массовый состав исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_3H_4) = 0{,}4$, $\varphi(C_3H_6) = 0{,}6$, $\omega(C_3H_4) = 0{,}3883$, $\omega(C_3H_6) = 0{,}6117$.

40. Смесь алкина и алкена, в молекулах которых содержится одинаковое число атомов углерода, сожгли в избытке кислорода. Определите исходные вещества и их массовые доли в исходной смеси, если объемная доля алкена в ней составляет 20%, объем углекислого газа, полученного в результате сгорания, в 3 раза превышает объем исходной смеси, а на полное гидрирование исходной смеси необходимо 20,16 л (н. у.) водорода.
Ответ. $\omega(C_3H_4) = 0{,}7921$, $\omega(C_3H_6) = 0{,}2079$.

41. При полной гидратации 41 г ацетиленового углеводорода образовалось органическое вещество массой 50 г. Этот углеводород может взаимодействовать с аммиачным раствором оксида серебра с образованием бурого осадка, причем в состав его молекулы входят три метильные группы. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного алкина и уравнение его реакции с избытком хлороводорода.
Ответ. C_6H_{10}, 3,3-диметилбутин-1.

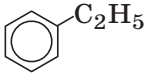
Глава 31

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

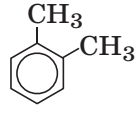
Ароматическими углеводородами ряда бензола (аренами) называются циклические ненасыщенные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n-6}, где $n \geqslant 6$, обладающие системой сопряженных π-связей. Простейшим ареном является *бензол* (C_6H_6). Электронное строение молекулы бензола было рассмотрено в гл. 27.

Ближайшим гомологом бензола является *толуол* (*метилбензол*, $C_6H_5CH_3$).

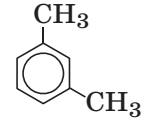
Для следующего гомолога C_8H_{10} существует 4 изомера:



этилбензол



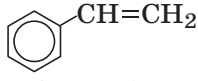
1,2-диметилбензол (*орто*-ксилол)



1,3-диметилбензол (*мета*-ксилол)

1,4-диметилбензол (*пара*-ксилол)

Важным производным бензола является *стирол*, который, вообще говоря, не относится к аренам, так как имеет в боковой цепи двойную связь:

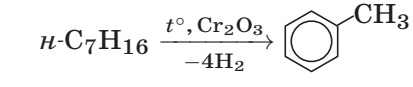


винилбензол (стирол)

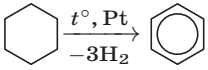
Арены плохо растворимы в воде, хорошо — в органических растворителях. Сами являются хорошими растворителями органических и некоторых неорганических веществ. Плотность их меньше, чем плотность воды, следовательно, в смесях с водой слой арена будет сверху, а водный — снизу. Температуры кипения относительно невысокие: у бензола $t_{кип} = 80\,°C$, а у толуола $t_{кип} = 110\,°C$. Арены имеют характерный запах. Легко воспламеняются, горят ярким, но сильно коптящим пламенем.

31.1. Получение аренов

1. Дегидроциклизация (ароматизация) природных алканов с главной цепью, содержащей шесть и более атомов углерода, — основной промышленный способ получения аренов. При нагревании над катализатором (Cr_2O_3 или Pt) происходит замыкание цикла и одновременное отщепление водорода, например:



2. Дегидрирование циклогексана и его производных над платиновым катализатором — другой промышленный способ:

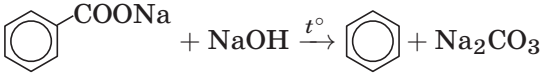


3. Циклотримеризация ацетилена над раскаленным активированным углем:

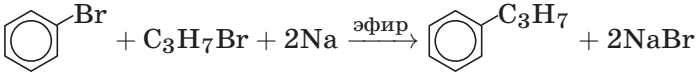
$$3HC{\equiv}CH \xrightarrow{C_{акт.},\, t^\circ} C_6H_6$$

4. Гомологи бензола получают каталитическим алкилированием бензола алкенами или галогеналканами (реакция Фриделя—Крафтса). Более подробно этот тип реакций будет разобран при изложении химических свойств аренов.

5. Сплавление солей ароматических кислот со щелочами, например:



6. Реакция Вюрца—Фиттига. Обработкой натрием смеси галогенопроизводных бензола и галогеналканов в органическом растворителе получают гомологи бензола:



31.2. Химические свойства аренов

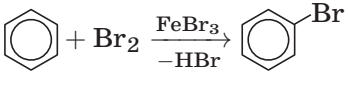
Шесть *p*-электронов бензольного кольца образуют единую энергетически выгодную электронную ароматическую систему, что делает ароматические соединения более устойчивыми и химически менее активными, чем другие ненасыщенные вещества. Поэтому для аренов более характерны реакции *электрофильного замещения* (S_E, сокр. от *substitution electrophilic*), при которых сохраняется ароматичность.

Реакции бензольного кольца

1. ***Электрофильное замещение в бензольном кольце***:

а) Галогенирование.

Реакции замещения водорода в бензольном кольце на галоген проходят в присутствии катализаторов — хлоридов или бромидов железа или алюминия:

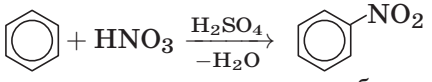


Реакция проходит по ионному механизму, катализатор необходим для образования электрофильной частицы — положительно заряженного иона галогена, который атакует *p*-электронное облако бензольного кольца:

$$Br_2 + FeBr_3 \rightarrow Br^+ \ldots\ldots FeBr_4^-$$

б) Нитрование.

Для введения нитрогруппы в бензольное кольцо обычно используется так называемая *нитрующая смесь* — смесь концентрированных HNO_3 и H_2SO_4:



нитробензол

Электрофильной частицей в этой реакции является катион NO_2^+, ион нитрония, который генерируется в ходе реакции:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$$

Присутствие серной кислоты в нитрующей смеси не только усиливает нитрующее действие азотной кислоты, но и одновременно уменьшает ее окислительные свойства. Кроме того, серная кислота является хорошим растворителем для многих органических веществ.

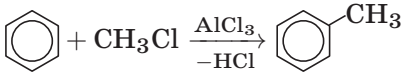
в) Сульфирование.

При взаимодействии ароматических углеводородов с концентрированной серной кислотой или олеумом образуются сульфоновые кислоты:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O$$

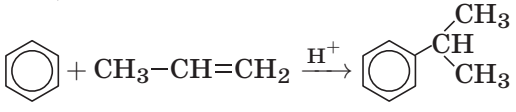
г) Алкилирование.

Как уже упоминалось выше, алкилирование по Фриделю—Крафтсу является одним из основных способов получения гомологов бензола:



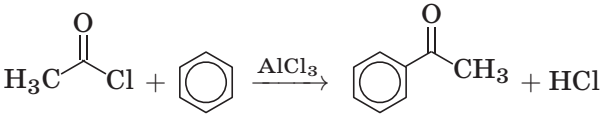
Роль катализатора в этой реакции такая же, как в реакции галогенирования, — образование электрофильной частицы CH_3^+ (карбокатиона).

В промышленности широко используется катализируемое кислотами алкилирование алкенами. Роль катализатора в этом случае также состоит в образовании карбокатиона. При алкилировании этеном получается этилбензол, а в случае пропена образуется изопропилбензол (кумол):



д) Ацилирование — введение в молекулу ацильной группы $RC(O)-$. Бензол и его гомологи ацилируются в присутствии хлорида алюминия галогенангидридами карбоновых кислот, которые можно получить взаимодействием кислот с пятихлористым фосфором.

$$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3C(O)Cl + POCl_3 + HCl$$

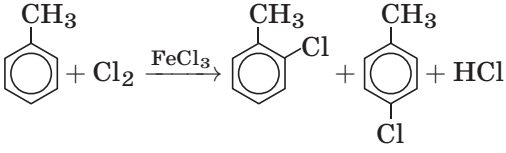


Правила ориентации при электрофильном замещении в бензольном кольце

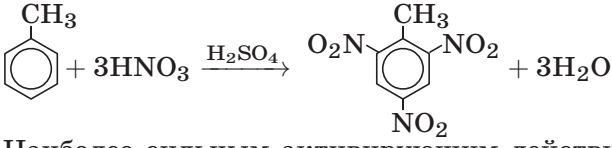
Место введения второго и последующих заместителей в бензольное кольцо определяется природой уже имеющегося заместителя.

Электронодонорные заместители, обладающие $+I$ и $+M$-эффектами (ориентанты I рода), увеличивают электронную плотность в бензольном кольце, облегчают протекание реакции и направляют замещение в *орто*- и *пара*-положения. К ним относятся: алкильные радикалы ($-CH_3$, $-C_2H_5$ и др.), атомы галогенов, группы $-OH$, $-NH_2$.

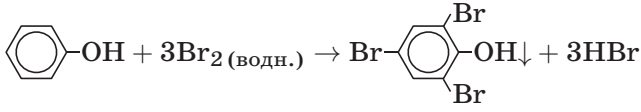
Так, толуол хлорируется в присутствии катализатора с образованием смеси *орто*- и *пара*-хлортолуолов:



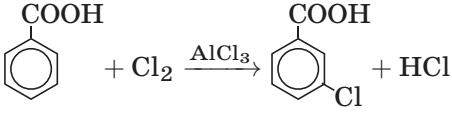
Нитрованием толуола можно получить 2,4,6-тринитротолуол, в то время как из бензола можно получить только моно- и динитробензол:



Наиболее сильным активирующим действием обладают гидрокси- и аминогруппы, ориентанты II рода, с $-I$ и $+M$-эффектами. Например, при обработке фенола или анилина бромной водой происходит замещение водорода бромом сразу по трем положениям — двум *орто*- и одному *пара*- (бензол с бромной водой не реагирует):



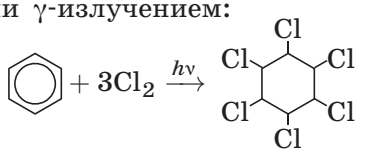
Электроноакцепторные заместители, обладающие $-I$ и $-M$-эффектами (ориентанты II рода), уменьшают электронную плотность в бензольном кольце, затрудняют протекание реакции и направляют замещение в *мета*-положения. К ним относятся: группы $-CF_3$, $-NO_2$, $-COOH$, $-C(O)H$ и некоторые другие. В качестве примера приведем реакцию хлорирования бензойной кислоты:



2. ***Каталитическое гидрирование*** бензола и его гомологов происходит при повышенном давлении с использованием катализаторов (Ni, Pt). При этом бензол гидрируется до циклогексана, а, например, толуол — до метилциклогексана:

$$C_6H_5CH_3 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_{11}CH_3$$

3. ***Присоединение хлора к бензолу*** протекает по радикальному механизму при взаимодействии паров бензола с хлором в отсутствие катализатора при облучении реакционной смеси УФ-светом или γ-излучением:

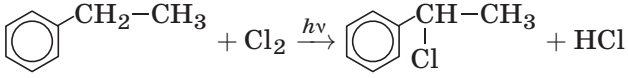


1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексан (гексахлоран)

Реакции боковых цепей гомологов бензола

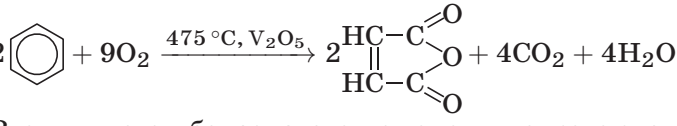
1. ***Радикальное галогенирование.***

Гомологи бензола, имеющие один или несколько атомов водорода при атоме углерода, непосредственно связанном с бензольным кольцом, легко обменивают их на галоген на свету:



2. ***Окисление.***

Горит бензол коптящим пламенем. В жестких условиях бензол окисляется с раскрытием ароматической системы до малеинового ангидрида:



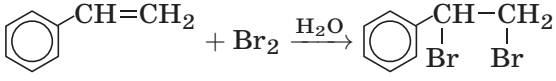
В отличие от бензола его гомологи легко окисляются подкисленным раствором перманганата, причем окисление происходит у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом. При окислении алкилбензолов образуется бензойная кислота, а остаток алкильного заместителя превращается либо в CO_2, либо в кетон, либо в карбоновую кислоту:

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$
$$C_6H_5CH_2CH_2CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5COOH + CH_3COOH + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 4H_2O$$

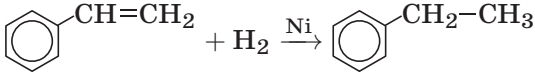
Некоторые реакции стирола

Молекула стирола содержит двойную углерод-углеродную связь, поэтому основным типом химических реакций для него будут реакции, характерные для алкенов, — присоединения, окисления и полимеризации.

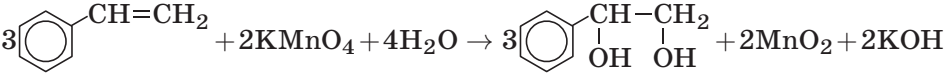
Так, стирол легко реагирует с бромной водой, обесцвечивая ее, что является качественной реакцией на двойную связь:



При гидрировании стирола на никелевом катализаторе образуется этилбензол (бензольное кольцо гидрируется в более жестких условиях):

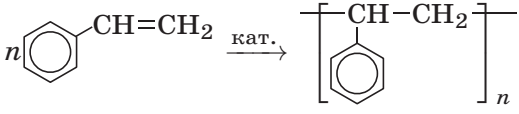


Окисление стирола водным раствором перманганата калия приводит к образованию двухатомного спирта:



В кислой среде перманганат калия окисляет стирол аналогично гомологам бензола.

Важной реакцией, имеющей большое практическое значение, является реакция полимеризации стирола:



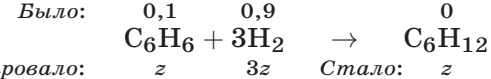
полистирол

Примеры решения задач

Пример 1. Относительная плотность по озону газовой смеси, состоящей из паров бензола и водорода, равна 0,2. После пропускания смеси через контактный аппарат для синтеза циклогексана относительная плотность увеличилась до 0,25. Определите объемную долю паров циклогексана в конечной смеси и выход циклогексана.

Решение:

1. Найдем молярную массу исходной смеси:
   $M_{\text{ср.}}(\text{исх. см.}) = D_{\text{O}_3}(\text{газ. см.}) \cdot M(\text{O}_3) = 0{,}2 \cdot 48 = 9{,}6$ г/моль.
2. Рассчитаем молярную массу конечной смеси:
   $M(\text{кон. см.}) = 0{,}25 \cdot 48 = 12$ (г/моль).
3. Определим молярное соотношение компонентов в исходной смеси:
   $M_{\text{ср.}}(\text{исх. см.}) = \chi M(\text{C}_6\text{H}_6) + (1 - \chi)M(\text{H}_2)$,
   где χ — молярная доля бензола;
   $9{,}6 = 78\chi + 2(1 - \chi)$; $7{,}6 = 76\chi$; $\chi = 0{,}1$.
   Из этого следует, что молярная доля водорода равна 0,9. Следовательно, водород взят в избытке, поэтому расчет ведем по бензолу.
4. Пусть количество исходной смеси равно 1 моль. Тогда $n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0{,}1$ моль, $n(\text{H}_2) = 0{,}9$ моль.
5. Обозначим количество прореагировавшего бензола через z моль и составим баланс этой реакции:



6. Найдем общее количество веществ в конечной реакционной смеси:
$n(\text{кон. см.}) = 0{,}1 - z + 0{,}9 - 3z + z = 1 - 3z$.
Так как общая масса веществ в контактном аппарате не изменилась,
$n(\text{исх. см.}) \cdot M(\text{исх. см.}) = n(\text{кон. см.}) \cdot M(\text{кон. см.}) = 1 \cdot 9{,}6 =$
$= (1 - 3z) \cdot 12$.
$36z = 12 - 9{,}6 = 2{,}4; \quad z = \frac{2{,}4}{36} = 0{,}0667$ моль.
$n(\text{кон. см.}) = 1 - 3 \cdot 0{,}0667 = 0{,}8$ моль.
7. Рассчитаем объемную долю циклогексана:
$\varphi(C_6H_{12}) = \frac{0{,}067}{0{,}8} \cdot 100 = 8{,}4\%$.
8. Теоретически возможное количество циклогексана составляет 0,1 моль, однако образовалось всего 0,067 моль. Определяем выход продукта:
$\boldsymbol{\eta(C_6H_{12}) = \frac{0{,}067}{0{,}1} \cdot 100 = 67{,}0\%}$.

Пример 2. На нейтрализацию смеси ароматических кислот, полученных окислением смеси этилбензола и его изомеров, требуется объем раствора гидроксида натрия, в пять раз меньший, чем минимальный объем такого же раствора, необходимого для поглощения всего углекислого газа, полученного при сжигании такой же порции смеси изомеров. Определите массовую долю этилбензола в исходной смеси.

Решение:

1. Запишем формулу этилбензола: $C_6H_5C_2H_5$. Молярная масса этого соединения составляет $M = 106$ г/моль; его изомерами являются диметилбензолы, имеющие одинаковую молекулярную формулу $C_6H_4(CH_3)_2$ и ту же молярную массу, что и этилбензол.
2. Пусть количество вещества этилбензола равно x моль, а количество смеси диметилбензолов — y моль.
Напишем уравнения реакций окисления этилбензола и его изомеров. При окислении этилбензола образуется бензойная кислота, а при окислении диметилбензолов — фталевые кислоты:
$\underset{x}{C_6H_5C_2H_5} \xrightarrow{[O]} \underset{x}{C_6H_5COOH} + CO_2$
$\underset{y}{C_6H_4(CH_3)_2} \xrightarrow{[O]} \underset{y}{C_6H_4(COOH)_2}$
Очевидно, что количества веществ бензойной кислоты и смеси фталевых кислот тоже равны x и y соответственно.
3. Составим уравнения нейтрализации полученных органических кислот:
$\underset{x}{C_6H_5COOH} + \underset{x}{NaOH} \rightarrow C_6H_5COONa + H_2O$
$\underset{y}{C_6H_4(COOH)_2} + \underset{2y}{2NaOH} \rightarrow C_6H_4(COONa)_2 + 2H_2O$
Общее количество щелочи, пошедшее на нейтрализацию смеси кислот, составляет $x + 2y$.

4. Запишем уравнения сгорания углеводородов:

$$\underset{x}{C_6H_5C_2H_5} + 10{,}5O_2 \rightarrow \underset{8x}{8CO_2} + 5H_2O$$

$$\underset{y}{C_6H_4(CH_3)_2} + 10{,}5O_2 \rightarrow \underset{8y}{8CO_2} + 5H_2O$$

Общее количество углекислого газа после сжигания исходной смеси аренов составляет $8x + 8y$.

5. Минимальное количество щелочи, необходимое для поглощения углекислого газа, соответствует образованию кислой соли:

$$\underset{8x+8y}{CO_2} + \underset{8x+8y}{NaOH} \rightarrow NaHCO_3$$

Таким образом, количество щелочи, пошедшей на нейтрализацию CO_2, тоже равно $8x + 8y$. По условию задачи $8x + 8y = 5(x + 2y)$; откуда $y = 1{,}5x$.

6. Поскольку молярные массы исходных веществ одинаковы, их массовые доли равны молярным долям:

$$\omega(C_6H_5C_2H_5) = \frac{n(\text{этилбензола})}{n(\text{общ.})} = \frac{x}{x+y} = \frac{1}{1+1{,}5} \cdot 100 = 40\%.$$

Пример 3. Смесь толуола и стирола сожгли в избытке воздуха. При пропускании продуктов сгорания через избыток известковой воды образовалось 220 г осадка. Найдите массовые доли компонентов в исходной смеси, если известно, что она может присоединить 2,24 л HBr (н. у.).

Решение:

1. С бромоводородом реагирует только стирол в соотношении 1 : 1:

$$C_8H_8 + HBr = C_8H_9Br$$

2. Найдем количество вещества бромоводорода:

$$n(HBr) = n(C_8H_8) = \frac{2{,}24}{22{,}4} = 0{,}1 \text{ моль}.$$

3. Запишем уравнение реакции сгорания стирола:

$$C_8H_8 + 10O_2 \rightarrow 8CO_2 + 4H_2O$$

В соответствии с уравнением реакции при сгорании 0,1 моль стирола образуется 0,8 моль углекислого газа.

4. Углекислый газ реагирует с избытком гидроксида кальция с образованием осадка карбоната кальция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O$$

5. Рассчитаем общее количество вещества карбоната кальция:

$$n(CaCO_3) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} = \frac{220}{100} = 2{,}2 \text{ моль}.$$

Таким образом, при сгорании смеси углеводородов образовалось 2,2 моль CO_2, из которых 0,8 моль — в результате сгорания стирола. На долю толуола приходится $2{,}2 - 0{,}8 = 1{,}4$ моль CO_2.

6. Запишем уравнение сгорания толуола:

$$C_7H_8 + 9O_2 \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O$$

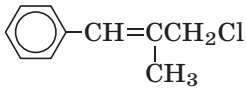
Из уравнения видно, что количество толуола в 7 раз меньше, чем количество образовавшегося при его сгорании углекислого газа, следовательно:

$n(C_7H_8) = \frac{1{,}4}{7} = 0{,}2$ моль.

7. Рассчитаем массы стирола и толуола:
$m(C_8H_8) = n(C_8H_8) \cdot M(C_8H_8) = 0{,}1 \cdot 104 = 10{,}4$ г;
$m(C_7H_8) = n(C_7H_8) \cdot M(C_7H_8) = 0{,}2 \cdot 92 = 18{,}4$ г.
8. Общая масса смеси углеводородов: $10{,}4 + 18{,}4 = 28{,}8$ г. Отсюда
$\omega(C_8H_8) = \frac{10{,}4}{28{,}8} = 0{,}361$ (36,1%);
$\omega(C_7H_8) = 1 - 0{,}361 = 0{,}639$ (63,9%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Изобразите структурные формулы всех изомеров аренов с общей формулой C_9H_{12}. Назовите эти соединения.
2. Перечислите типы изомерии, возможные для соединения



Приведите по одному примеру изомеров каждого типа. Дайте им названия по заместительной номенклатуре.
3. Ароматический углеводород C_9H_{12} прореагировал с избытком брома при нагревании. В результате было получено соединение состава $C_9H_5Br_7$. Напишите структурные формулы всех углеводородов, которые могли бы дать такой результат.
4. Приведите структурную формулу ближайшего гомолога стирола, имеющего *цис*- и *транс*-изомеры. Укажите типы гибридизации атомов углерода в этом соединении.
5. В каких из перечисленных веществ все атомы углерода имеют sp^2-гибридизацию: толуол, бутадиен-1,3, циклогексан, этилбензол, стирол или бензол?
6. Сколько изомеров имеет арен, молекула которого содержит 58 протонов? Приведите соответствующие структурные формулы и назовите эти изомеры.
7. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:

а) $CaCO_3 \xrightarrow{C,\ 1000\ ^\circ C} A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{t^\circ,\ C\ акт.} C \xrightarrow{CH_3Cl,\ AlCl_3} D \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} E$

б) бензоат натрия $\xrightarrow[t^\circ]{NaOH} A \xrightarrow[H^+]{C_2H_4} B \xrightarrow[h\nu]{Br_2} C \xrightarrow[t^\circ]{KOH(спирт.\ р\text{-}р)} D \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} E$

в) гептан $\xrightarrow{t^\circ,\ Cr_2O_3} A \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} B \xrightarrow{C_2H_5Cl,\ AlCl_3} C \xrightarrow{Cl_2,\ h\nu} D \xrightarrow{KOH,\ H_2O} E$

8. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих следующим цепочкам превращений:

1) 1,3-дибромпропан $\rightarrow X_1 \rightarrow$ хлорпропан $\rightarrow X_2 \rightarrow C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} X_3$

2) $CH_4 \xrightarrow{1500\ ^\circ C} X_1 \xrightarrow[600\ ^\circ C]{C\ акт.} X_2 \rightarrow$ толуол $\xrightarrow{Br_2,\ h\nu} X_3 \xrightarrow[t^\circ]{Na} X_4$

3) $CH_3CH_2COONa \xrightarrow[\text{сплавление}]{NaOH} X_1 \xrightarrow{Br_2,\,h\nu} X_2 \rightarrow$ этанол $\xrightarrow{HCl} X_3 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} X_4$

4) $C_6H_6 \xrightarrow[H^+]{C_2H_4} X_1 \xrightarrow{Br_2,\,h\nu} X_2 \rightarrow$ стирол $\xrightarrow{H_2O,\,H^+} X_3 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\,H_2SO_4} X_4$

5) $C_2H_2 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\text{ акт.}} X_1 \xrightarrow[\text{(изб.)}]{H_2,\,Ni} X_2 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} X_3 \rightarrow$ циклогексен $\xrightarrow[0–20\,^\circ C]{KMnO_4,\,H_2O}$

6) $C_2H_2 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\text{ акт.}} X_1 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} X_2 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} X_3 \xrightarrow[t^\circ]{KOH\text{(водн. р-р)}} X_4 \xrightarrow{?}$ стирол

7) $C_2H_2 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\text{ акт.}} X_1 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow[h\nu]{Br_2} X_2 \xrightarrow[t^\circ]{KOH\text{(спирт. р-р)}}$
$\rightarrow X_3 \xrightarrow[0–20\,^\circ C]{KMnO_4,\,H_2O} X_4$

8) карбид алюминия $\xrightarrow{H_2O} X_1 \xrightarrow{1500\,^\circ C} X_2 \xrightarrow[\text{кат.}]{t^\circ}$ бензол $\xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} X_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} X_4$

9) этилбензол $\xrightarrow[h\nu]{Br_2} X_1 \xrightarrow[t^\circ]{KOH\text{(спирт. р-р)}}$ стирол $\xrightarrow{Br_2\text{(водн. р-р)}}$
$\rightarrow X_2 \xrightarrow[\text{(изб.)}]{KOH\text{(спирт. р-р)},\,t^\circ} X_3 \xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,\,H^+} X_4$

Назовите неизвестные вещества, допишите пропущенные реагенты.

9. Определите исходное вещество А и напишите уравнения реакций:
$A \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\text{ акт.}} \ldots \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} \ldots \xrightarrow[1\text{ моль}]{Br_2/h\nu} \ldots \xrightarrow[t^\circ]{KOH\text{(спирт. р-р)}} \ldots \xrightarrow{\text{кат.}}$ полистирол

10. Предложите способ получения этилбензола из этанола без использования органических реагентов. (Можно использовать любые неорганические вещества и катализаторы.)

11. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, предложите способ получения: а) *мета*-нитротолуола из метана; б) стирола из этана; в) бензилового спирта из гептана.

12. Выберите по два любых реагента из приведенных ниже, с которыми может реагировать: а) пропин; б) кумол; в) бензилбромид; г) бутен-2; д) циклопропан. Составьте уравнения реакций и укажите условия их протекания.
Реагенты: HBr, C_2H_5OH, $[Ag(NH_3)_2]OH$, KOH, Br_2, K, $KMnO_4$.

13. В пробирках без этикеток находятся следующие соединения: а) бензол, стирол, толуол; б) гексен, циклогексан, толуол; в) этилбензол, стирол, фенол.
Предложите методы идентификации этих соединений. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

14. Определите объем бензола ($\rho = 0{,}88$ г/мл), который можно получить из 33,6 л (н. у.) ацетилена.
Ответ. $V(C_6H_6) = 44{,}32$ мл.

15. В результате циклотримеризации ацетилена при 500 °С и давлении 1013 кПа после охлаждения было получено 177,27 мл жидкости с плотностью 0,88 г/мл. Определите объем израсходованного ацетилена при данных условиях, если выход реакции составил 60%.
Ответ. 63.4 л.

16. При циклотримеризации ацетилена при 500 °С образовалась газовая смесь с относительной плотностью по воздуху 2,24. Рассчитайте выход бензола.
Ответ. $\eta(C_6H_6) = 90\%$.

17. Для получения изопропилбензола взяли 70,21 мл 2-бромпропана с плотностью 1,314 г/мл и 39 г бензола. Объем полученного изопропилбензола оказался равным 61,25 мл ($\rho = 0{,}862$ г/мл). Вычислите выход изопропилбензола.
Ответ. $\eta(C_6H_5CH(CH_3)_2) = 88\%$.
18. Определите массу толуола, необходимую для получения 113,5 г тринитротолуола, если выход продукта составляет 82% от теоретически возможного.
Ответ. $m(C_6H_5CH_3) = 56$ г.
19. Углеводород неизвестного строения обесцвечивает бромную воду, при действии подкисленного раствора $KMnO_4$ образует бензойную кислоту с выделением оксида углерода(IV). В результате его обработки избытком аммиачного раствора оксида серебра наблюдается выпадение осадка. При комнатной температуре исходный углеводород находится в жидком состоянии, массовая доля водорода в нем составляет 6,9%. Напишите формулу этого углеводорода.
Ответ. Бензилацетилен.
20. Некоторое количество смеси бензола и циклогексена с молярной долей бензола 80% обесцвечивает 200 г 16%-го раствора брома в тетрахлорметане. Определите массу воды, образующуюся при сгорании в кислороде такого же количества этой смеси.
Ответ. 61,2 г.
21. При нитровании одного из аренов массой 31,8 г образовалось только одно мононитропроизводное массой 45,3 г. Назовите арен и продукт нитрования.
Ответ. 1,4-Диметилбензол; 2-нитро-1,4-диметилбензол.
22. Смесь бензола и циклогексана массой 5 г прореагировала с бромом (в темноте и без нагревания) в присутствии бромида железа(III). Объем выделившегося бромоводорода составил 1,12 л (н. у.). Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(C_6H_6) = 78\%$, $\omega(C_6H_{12}) = 22\%$.
23. Определите массу бромбензола, которая получится при взаимодействии 62,4 г бензола с 51,61 мл брома ($\rho = 3{,}1$ г/мл) в присутствии бромида железа (III), если выход составляет 90% от теоретически возможного.
Ответ. 113,04 г.
24. При каталитическом бромировании 53,1 мл толуола ($\rho = 0{,}867$ г/мл) с выходом 70% была получена смесь двух монобромпроизводных и газ, который пропустили через 70 г 40%-го раствора бутена-1 в бензоле. Найдите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(C_4H_8) = 8{,}54\%$; $\omega(C_4H_9Br) = 48{,}76\%$.
25. Смесь стирола и циклогексена обесцвечивает 25 г бромной воды с массовой долей брома 9,6%. При сжигании такого же количества исходной смеси в избытке кислорода и пропускании образовавшихся газов через раствор баритовой воды выпадает 19,7 г осадка. Определите массовые доли углеводородов в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_8H_8) = 38{,}81\%$, $\omega(C_6H_{10}) = 61{,}19\%$.
26. Газ, выделившийся при получении бромбензола из 44,34 мл бензола ($\rho = 0{,}88$ г/мл), прореагировал с 8,96 л (н. у.) метилпропена. Выход бромбензола составил 80% от теоретического, а реакция с метил-

пропеном прошла с выходом 100%. Рассчитайте массы полученных веществ.

Ответ. $m((CH_3)_3CBr) = 54{,}8$ г; $m(C_6H_5Br) = 62{,}8$ г.

27. Смесь бензола, толуола и этилбензола массой 13,45 г окислили перманганатом калия в кислой среде. При этом образовалось 12,2 г бензойной кислоты и 1,12 л (н. у.) углекислого газа. Рассчитайте массовые доли углеводородов в исходной смеси.

Ответ. $\omega(C_6H_5C_2H_5) = 39{,}4\%$, $\omega(C_6H_5CH_3) = 34{,}2\%$, $\omega(C_6H_6) = 26{,}4\%$.

28. Смесь стирола и метилэтилбензола, в которой массовая доля углерода как элемента составляет 91,2%, обесцвечивает 160 г 5%-го раствора брома в CCl_4. Вычислите массу и состав (в % по массе) исходной смеси аренов.

Ответ. 10 г; $\omega(C_8H_8) = 52{,}0\%$, $\omega(C_9H_{12}) = 48{,}0\%$.

29. Смесь стирола и этилциклогексана, способную прореагировать с 4,48 л хлороводорода (н. у.), сожгли в кислороде. Масса продуктов составила 134,4 г. Рассчитайте объем кислорода (н. у.), пошедшего на сжигание.

Ответ. 71,68 л.

30. Масса смеси толуола и стирола в 14,615 раза больше, чем масса водорода, необходимого для полного каталитического гидрирования исходной смеси. Определите количественное соотношение компонентов смеси.

Ответ. 3 : 1.

31. При сжигании 23,7 г смеси бензола и этилбензола объем израсходованного кислорода превысил в 1,2917 раз суммарный объем выделившегося углекислого газа. Определите массовые доли веществ в исходной смеси, а также массу осадка, который образуется при пропускании продуктов сгорания через избыток раствора известковой воды.

Ответ. $\omega(C_6H_6) = 32{,}9\%$; $\omega(C_6H_5C_2H_5) = 67{,}1\%$, 180 г.

32. Смесь стирола и диметилциклогексана, способную обесцветить 320 г 5%-го водного раствора брома, сожгли на воздухе. При этом образовалось 67,2 г смеси воды и диоксида углерода. Рассчитайте объем воздуха, израсходованного на сжигание, если объемная доля кислорода в воздухе составляет 20%.

Ответ. 179,2 л.

33. При окислении 26,5 г 1,4-диметилбензола горячим нейтральным раствором перманганата калия выпало 66,55 г осадка. Определите выход реакции.

Ответ. 76,5%.

34. Этилбензол массой 42,4 г обработали сначала избытком подкисленного раствора перманганата калия, а затем большим избытком раствора КОН. Воду из полученной смеси выпарили, а сухой остаток прокалили. После конденсации паров получили 26,59 мл бесцветной жидкости с плотностью 0,88 г/мл. Определите выход полученного продукта.

Ответ. 75%.

35. Определите молекулярную формулу углеводорода, если масса одной его молекулы составляет $17{,}276 \cdot 10^{-23}$ г, а массовая доля водорода как элемента равна 7,69%.
Ответ. C_8H_8.

36. При сжигании 5,2 г некоторого углеводорода в избытке кислорода образуется 8,96 л углекислого газа (н. у.). Установите формулу вещества, если относительная плотность его паров по гелию равна 26.
Ответ. C_8H_8.

37. Относительная плотность паров углеводорода по неону равна 6. Известно, что углеводород не реагирует с бромной водой, окисляется подкисленным раствором перманганата калия до терефталевой (1,4-бензолдикарбоновой) кислоты, а количество атомов углерода составляет 75% от количества атомов водорода. Определите углеводород.
Ответ. C_9H_{12}.

38. При сгорании органического вещества массой 11,25 г выделилось 26,4 г углекислого газа, 2,24 л хлороводорода (н. у.) и 3,6 г воды. Относительная плотность паров вещества по азоту составила 4,018. Известно, что при нитровании данного вещества образуется смесь двух изомеров. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного вещества и уравнение реакции нитрования.
Ответ. C_6H_5Cl.

39. При сгорании 12,3 г вещества неизвестного состава образовалось 13,44 л углекислого газа (н. у.), 4,5 г воды и 1,12 л азота (н. у.). Плотность паров этого вещества равна 5,491 г/л (н. у.). При взаимодействии с хлором в присутствии хлорида алюминия образуется единственное монохлорпроизводное. Установите вещество, напишите его молекулярную и структурную формулы и уравнение реакции с хлором в присутствии хлорида алюминия.
Ответ. $C_6H_5NO_2$.

40. При нитровании 26,5 г органического вещества, гомолога бензола, получено 30,2 г мононитропроизводного. Выход по продукту реакции составил 80%, других нитропроизводных не образовалось. Установите молекулярную и структурную формулы исходного углеводорода и напишите уравнение его реакции с хлором на свету.
Ответ. C_8H_{10}, *пара*-ксилол.

41. При бромировании 28,8 г органического вещества, гомолога бензола, в присутствии железа получено 35,82 г монобромпроизводного. Выход по продукту реакции составил 75%, других производных не образовалось. Установите молекулярную и структурную формулы исходного арена и напишите уравнение реакции бромирования.
Ответ. C_9H_{12}, мезитилен.

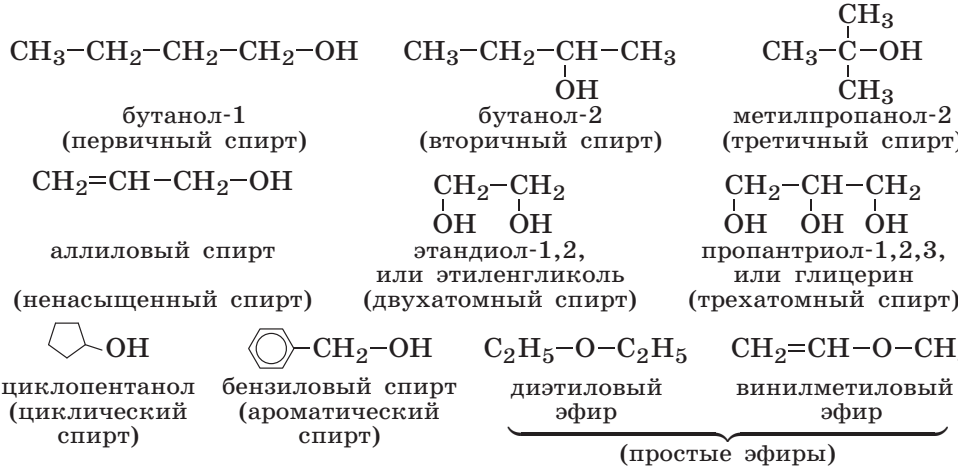
Глава 32

СПИРТЫ

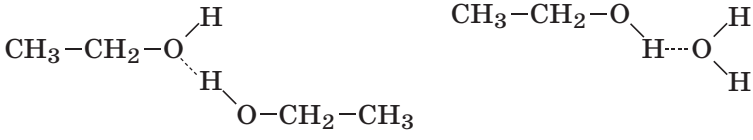
Спирты — это органические соединения, в которых гидроксильная группа непосредственно связана с sp^3-гибридизованным атомом углерода.

По числу гидроксильных групп спирты подразделяют на одноатомные и многоатомные (двухатомные, трехатомные и т. д.). По характеру углеводородного радикала различают спирты насыщенные, ненасыщенные, циклические, ароматические. Спирты, у которых гидроксильная группа находится у первичного атома углерода, называются первичными, у вторичного атома углерода — вторичными, у третичного атома углерода — третичными. Изомерия спиртов может быть связана со строением углеродного скелета и положением гидроксигруппы, изомерный класс соединений — простые эфиры.

Названия спиртов образуются добавлением к названию соответствующего углеводорода суффикса «-ол». При нумерации углеродной цепи атому углерода, связанному с гидроксильной группой, присваивается наименьший номер.



Низшие спирты являются жидкостями с относительно высокими температурами кипения, первые три члена гомологического ряда одноатомных спиртов ($C_nH_{2n+1}OH$) неограниченно растворимы в воде. Эти свойства обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей.



32.1. Получение спиртов

1. Гидратация алкенов в кислой среде:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}CH_2OH$$

Замещенные несимметричные алкены реагируют согласно правилу Марковникова:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$$

2. Гидролиз алкилгалогенидов (реакция нуклеофильного замещения, S_N сокр. от *substitution nucleophilic*).

Реакцию проводят, обрабатывая галогенопроизводное разбавленным водным раствором щелочи:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}Br + NaOH_{(водн.)} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + NaBr$$

3. Гидролиз сложных эфиров.

а) Кислотный гидролиз (обратим):

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + C_2H_5OH$$

б) Щелочной гидролиз, или омыление (необратим):

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

4. Восстановление других кислородсодержащих соединений.

а) Альдегиды и кетоны обычно восстанавливают водородом в присутствии катализатора, при этом из альдегидов получают первичные спирты, а из кетонов — вторичные:

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{пропанол-1}}{CH_3CH_2CH_2OH}$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{пропанол-2}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}$$

б) Восстановление сложных эфиров и особенно карбоновых кислот требует более мощных восстановителей — комплексных гидридов металлов. Чаще всего применяется алюмогидрид лития, который также можно использовать и для восстановления альдегидов и кетонов:

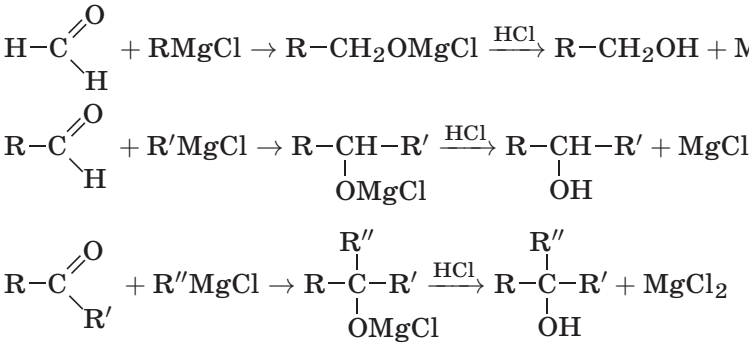
$$2\,C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{C}}}} + LiAlH_4 + 4H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,C_6H_5{-}CH_2OH + 2C_2H_5OH + LiOH + Al(OH)_3$$

$$HOOCCH_2CH_2CH_2COOK + LiAlH_4 + H_2O \rightarrow$$

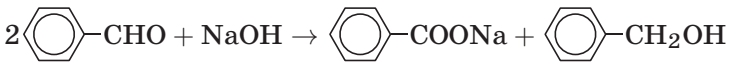
$$\rightarrow HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH + LiOH + Al(OH)_3$$

5. Взаимодействие магнийорганических соединений с альдегидами позволяет получать спирты — первичные (из формальдегида), вторичные (из других альдегидов) и третичные (из кетонов):



6. Реакция диспропорционирования в щелочной среде альдегидов, не содержащих водорода в α-положении по отношению к карбонильной группе (*реакция Канниццаро*):

$2HC(O)H + NaOH \rightarrow HCOONa + CH_3OH$



7. Метанол в промышленности получают из водяного газа:

$CO + 2H_2 \xrightleftharpoons{t^\circ, p, CuO, Zn} CH_3OH + Q$

8. Биохимические методы.

Этиловый спирт получают спиртовым брожением глюкозы:

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{дрожжи}} 2C_2H_5OH + 2CO_2$

32.2. Химические свойства спиртов

1. ***Кислотные свойства.***

Спирты обладают очень слабыми кислотными свойствами, более слабыми, чем вода, поэтому они практически не реагируют с водными растворами щелочей. Водород в гидроксильной группе спирта можно заместить путем взаимодействия спирта с активными металлами (калий, натрий, магний, алюминий), их гидридами или амидами, при этом образуются алкоксиды (алкоголяты[*)]) металлов, например:

$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

$6(CH_3)_3COH + 2Al \rightarrow 2[(CH_3)_3CO]_3Al + 3H_2\uparrow$

$C_2H_5OH + NaH \rightarrow C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

$C_2H_5OH + NaNH_2 \rightarrow C_2H_5ONa + NH_3\uparrow$

Поскольку спирты — очень слабые кислоты, их соли (алкоксиды) — очень сильные основания. Основность алкоксид-аниона зависит от типа исходного спирта. В растворе наиболее сильными основаниями являются алкоксиды третичных спиртов.

[*)] Устаревшее название.

Алкоксиды представляют собой твердые вещества ионного строения, растворимые в спирте. Они легко гидролизуются водой с образованием соответствующего спирта и щелочи:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

Реакция алкоксидов с галогенопроизводными углеводородов используется для получения простых эфиров (синтез Вильямсона):

$$C_2H_5ONa + CH_3CH_2CH_2Br \rightarrow C_2H_5OCH_2CH_2CH_3 + NaBr$$

2. ***Реакции замещения гидроксильной группы на галоген*** (реакции нуклеофильного замещения).

Спирты реагируют с галогеноводородами, образуя галогенопроизводные, например:

$$C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$$

В случае первичных спиртов обычно используют галогеноводород в момент выделения, обрабатывая смесь спирта с галогенидом натрия концентрированной серной кислотой. Третичные спирты легко взаимодействуют с концентрированными водными растворами галогеноводородных кислот.

Различие в реакционной способности первичных, вторичных и третичных спиртов при их реакции с соляной кислотой лежит в основе *пробы Лукаса*, позволяющей их различить. При взаимодействии спиртов с *реактивом Лукаса* (смеси концентрированной соляной кислоты и хлорида цинка) соответствующие галогеналканы образуются с различными скоростями. Третичные спирты реагируют очень быстро с образованием несмешивающегося с водой хлоралкана, раствор сразу мутнеет. Вторичные спирты сначала растворяются, но затем раствор постепенно мутнеет и появляются капли хлороалкана. Растворы первичных спиртов, за исключением аллилового и бензилового, с реактивом Лукаса остаются прозрачными.

Вместо галогеноводородных кислот для синтеза галогенопроизводных из спиртов часто более удобно использовать галогениды фосфора (PI_3, PBr_3, PCl_5).

$$3(CH_3)_2CHCH_2OH + PBr_3 \rightarrow 3(CH_3)_2CHCH_2Br + H_3PO_3$$

3. ***Дегидратация***.

Внутримолекулярная дегидратация спиртов с образованием алкенов происходит при их нагревании с кислотными реагентами (например, серной или фосфорной кислотой) или при пропускании паров спирта через нагретый оксид алюминия.

Дегидратация первичных спиртов требует достаточно высокой температуры:

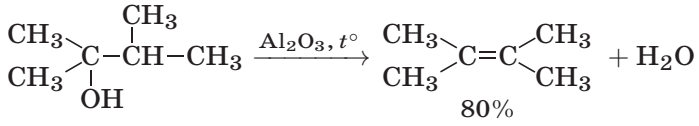
$$CH_3{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{H_2SO_4,\ 175\ ^\circ C} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Конкурирующим процессом является межмолекулярная дегидратация, в результате которой образуется простой эфир:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{t<140\ ^\circ C,\ H_2SO_4} C_2H_5{-}O{-}C_2H_5 + H_2O$$

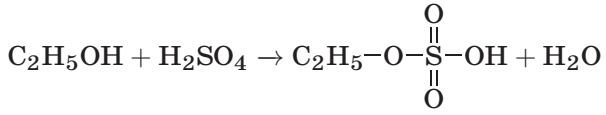
Вторичные и особенно третичные спирты превращаются в алкены в гораздо более мягких условиях, и их дегидратация, как правило, не осложняется образованием простых эфиров.

В случаях когда дегидратация может привести к нескольким изомерам, структура основного продукта определяется в соответствии с *правилом Зайцева*: атом водорода отщепляется от наименее гидрогенизированного атома углерода, т. е. преимущественно образуется наиболее замещенный алкен:



4. ***Этерификация*** (образование сложных эфиров неорганических и органических кислот).

Сложные эфиры образуются при действии на спирты неорганических кислородсодержащих кислот, например при действии концентрированной серной кислоты на этиловый спирт. При охлаждении образуется этилсульфат:



В промышленности алкилнитраты синтезируют этерификацией спиртов концентрированной азотной кислотой или нитрующей смесью (смесью азотной и серной кислот):

$C_2H_5OH + HNO_3 \rightarrow C_2H_5ONO_2 + H_2O$

В лабораторных условиях одним из методов получения нитратов является реакция алкилгалогенидов с нитратами некоторых переходных металлов, а также аллил-, бензил- или алкилбромидов с нитратом ртути(I):

$C_2H_5Cl + AgNO_3 \rightarrow C_2H_5ONO_2 + AgCl\downarrow$

$2CH_2{=}CHCH_2Br + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow 2CH_2{=}CHCH_2ONO_2 + Hg_2Br_2\downarrow$

С органическими кислотами реакция протекает в присутствии кислотного катализатора (H_2SO_4, H_3PO_4):

$CH_3COOH + C_2H_5OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

Более активно, по сравнению с карбоновыми кислотами, в реакцию образования сложных эфиров вступают ангидриды или галогенангидриды карбоновых кислот:

$C_2H_5OH + (CH_3CO)_2O \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$

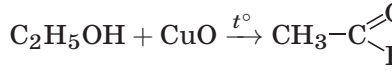
$C_2H_5OH + CH_3C(O)Cl \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + HCl$

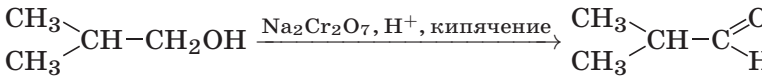
☛ В реакции этерификации гидроксильная группа всегда отщепляется от молекулы кислоты.

5. ***Окисление спиртов.***

При окислении первичных спиртов на первой стадии образуются альдегиды, а на второй — карбоновые кислоты. Чтобы остановить окисление на стадии образования альдегида, его необходимо удалять

из сферы реакции, например пропусканием паров спирта над нагретым оксидом меди или удалением низкокипящего альдегида кипячением:





Этой схеме соответствует следующее уравнение:

$$3(CH_3)_2CHCH_2OH + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(CH_3)_2CHC(O)H + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 7H_2O$$

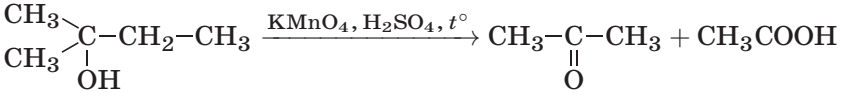
Окисление первичных спиртов в соответствующие карбоновые кислоты легко осуществляют действием концентрированной азотной кислоты или раствором перманганата калия в кислой среде:

$$5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Вторичные спирты без осложнений окисляются до кетонов:

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + CuO \rightarrow CH_3{-}C(O){-}CH_3 + Cu + H_2O$$

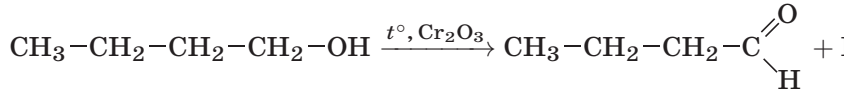
Третичные спирты окисляются только в очень жестких условиях с расщеплением углеродного скелета и образованием смеси кетонов и карбоновых кислот:



Приведенной схеме соответствует уравнение:

$$5(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5(CH_3)_2CO + 5CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 14H_2O$$

К реакциям окисления можно отнести и каталитическое дегидрирование спиртов над оксидами хрома(III) или меди(II):

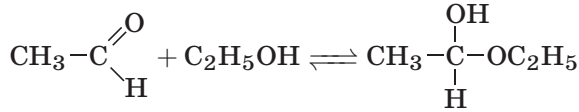


6. ***Аммонолиз спиртов.***

Прямое каталитическое взаимодействие простейших спиртов с аммиаком имеет исключительно промышленное значение:

7. ***Реакция с альдегидами.***

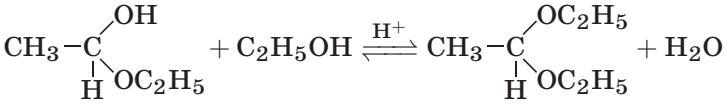
Спирты присоединяются по карбонильной группе альдегидов, образуя полуацетали. Реакция обратима:



полуацеталь

Образование циклических форм моносахаридов представляет собой внутримолекулярный вариант этой реакции.

В кислой среде при избытке спирта происходит нуклеофильное замещение гидроксигруппы в полуацетале с образованием ацеталя:



ацеталь

8. ***Специфические реакции.***

Этанол используют в реакции Лебедева для получения бутадиена-1,3:

$$2C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3/ZnO]{t^\circ} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Карбонилирование метанола является одним из промышленных способов получения уксусной кислоты:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{t^\circ, p, CoI_2} CH_3COOH$$

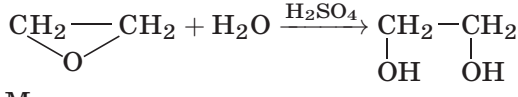
32.3. Многоатомные спирты

Многоатомные спирты способны к ассоциации в значительно большей степени, чем одноатомные, поскольку в их молекулах содержится большее число гидроксильных групп, участвующих в образовании водородных связей. Этим объясняется их хорошая растворимость в воде и существенно более высокие температуры кипения.

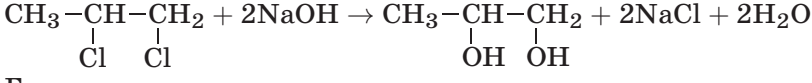
Получение многоатомных спиртов

1) Двухатомные спирты можно получить окислением алкенов холодным водным раствором перманганата калия:

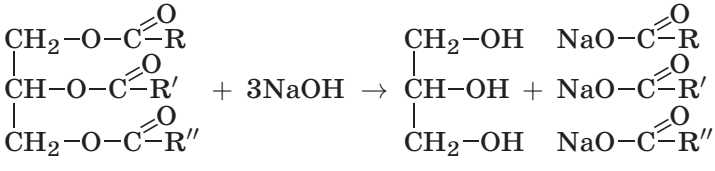
2) Этиленгликоль получают гидратацией этиленоксида:



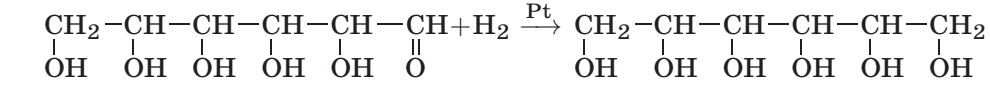
3) Многоатомные спирты можно получить обработкой полигалогенопроизводных водным раствором щелочи:



4) Глицерин получают омылением жиров:



5) Многоатомные спирты с пятью или шестью гидроксигруппами получают каталитическим восстановлением моносахаридов, например из глюкозы получают шестиатомный спирт — сорбит:



Многие химические свойства многоосновных спиртов похожи на свойства одноатомных спиртов.

Химические свойства

1. ***Кислотные свойства.***

Многоатомные спирты обладают более сильными кислотными свойствами, чем одноатомные. Это связано с накоплением электроноакцепторных гидроксильных групп в молекуле.

С безводными щелочами такие спирты взаимодействуют обратимо с образованием мононатриевых производных:

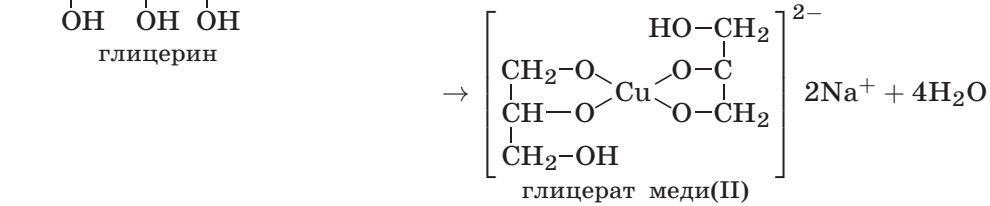
$$HOCH_2CH_2OH + NaOH \rightleftharpoons HOCH_2CH_2ONa + H_2O$$

Реагируя с натрием, они сначала образуют мононатриевую соль, дальнейшая реакция натрия с другими гидроксильными группами протекает в более жестких условиях:

$$HOCH_2CH_2OH + Na \rightarrow HOCH_2CH_2ONa + 0{,}5H_2$$

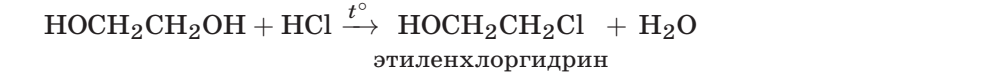
$$HOCH_2CH_2ONa + Na \xrightarrow{150\,^\circ C} NaOCH_2CH_2ONa + 0{,}5H_2$$

Качественной реакцией на многоатомные спирты является взаимодействие с гидроксидом меди(II) в щелочной среде, приводящее к образованию внутрикомплексного соединения, имеющего интенсивную сине-фиолетовую окраску:



2. ***Замещение гидроксильных групп на галоген.***

Замещение одной гидроксильной группы на галоген происходит сравнительно легко. Последующие гидроксильные группы замещаются значительно труднее — требуются более жесткие условия или применение соответствующих галогенидов фосфора:

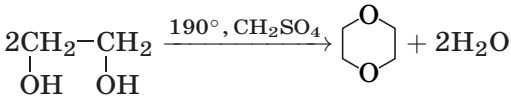


$$HOCH_2CH_2Cl + PCl_5 \xrightarrow{t^\circ} ClCH_2CH_2Cl + POCl_3 + HCl$$

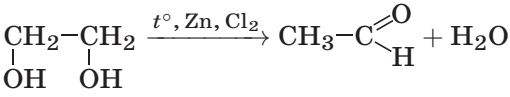
3. ***Дегидратация многоатомных спиртов.***

Направление дегидратации этиленгликоля зависит от условий ее проведения. Так, в присутствии концентрированной серной кислоты

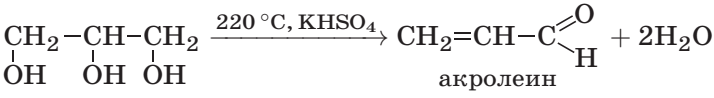
при нагревании происходит межмолекулярная реакция и образуется 1,4-диоксан:



При нагревании с хлоридом цинка дегидратация происходит внутримолекулярно и приводит к уксусному альдегиду:



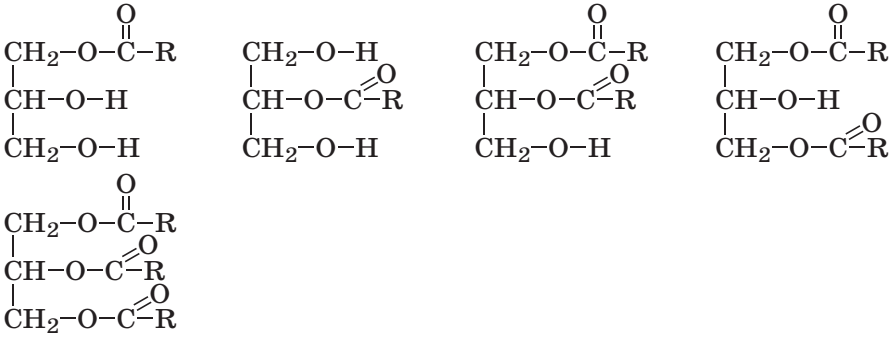
При дегидратации глицерина отщепляются две молекулы воды и образуется непредельный альдегид:



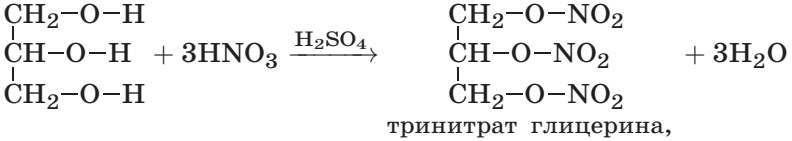
4. ***Этерификация.***

Этиленгликоль и глицерин дают несколько сложных эфиров в зависимости от соотношения реагентов, а следовательно, от того, сколько гидроксильных групп участвовало в реакции этерификации.

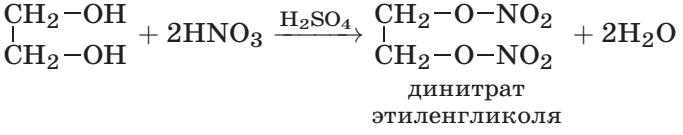
Например, глицерин с карбоновой кислотой может образовать пять разных сложных эфиров:



При действии на глицерин избытка нитрующей смеси образуется полный сложный эфир глицерина и азотной кислоты:



Аналогично реагирует с кислотами этиленгликоль:



$$\begin{array}{l}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{array} + 2CH_3COOH \xrightarrow{H_2SO_4} \underset{\text{диацетат этиленгликоля}}{\begin{array}{l}CH_2-O-COCH_3\\ |\\ CH_2-O-COCH_3\end{array}} + 2H_2O$$

5. ***Окисление.***

Сильные окислители ($KMnO_4$) в кислой среде при нагревании разрывают углерод-углеродные связи в спиртах между атомами, связанными с гидроксигруппами, с образованием кетонов, карбоновых кислот или CO_2:

$$HOCH_2CH_2OH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$$
$$5CH_3CH(OH)CH_2OH + 8KMnO_4 + 12H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3COOH + 5CO_2 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 + 22H_2O$$

Азотной кислотой полиолы можно окислить до карбоновых кислот:

$$HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{щавелевая кислота}}{HOOC-COOH}$$

$$\begin{array}{l}CH_2-CH-CH_2\\ |\quad |\quad |\\ OH\quad OH\ OH\end{array} \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{глицериновая кислота}}{\begin{array}{l}CH_2-CH-C{=}O\\ |\quad |\quad\quad OH\\ OH\quad OH\end{array}}$$

Примеры решения задач

Пример 1. При обработке 166 г смеси пропанола и этанола металлическим натрием выделилось 33,6 л (н. у.) водорода. Рассчитайте массовые доли спиртов в исходной смеси.

Решение:

1. Обозначим количество вещества пропанола через x, а количество вещества этанола — через y. Тогда масса соответствующих спиртов: $m(C_3H_7OH) = 60x$ и $m(C_2H_5OH) = 46y$.
   Масса смеси спиртов равна $60x + 46y = 166$.
2. Напишем соответствующие уравнения реакций:
   $$\underset{x}{2CH_3-CH_2-CH_2OH} + 2Na \rightarrow \underset{0,5x}{2CH_3-CH_2-CH_2ONa} + H_2\uparrow$$
   $$\underset{y}{2C_2H_5OH} + 2Na \rightarrow \underset{0,5y}{2C_2H_5ONa} + H_2\uparrow$$
3. Найдем количество вещества водорода:
   $$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{33,6}{22,4} = 1,5 \text{ моль}.$$
4. Выразим общее количество вещества водорода, выделившегося в результате реакции:
   $$0,5x + 0,5y = 1,5 \implies x + y = 3$$
5. Решим систему двух уравнений с двумя неизвестными:
   $$\begin{cases} x + y = 3 \\ 60x + 46y = 166 \end{cases} \Bigg| \begin{array}{l} x = 2, \\ y = 1. \end{array}$$

6. Определим массовые доли спиртов.
Масса этанола равна $46 \cdot 1 = 46$ г, масса пропанола $60 \cdot 2 = 120$ г.
$\omega(\mathbf{C_2H_5OH}) = \frac{46}{166} = 0{,}2771$ (27,71%);
$\omega(\mathbf{C_3H_7OH}) = \frac{120}{166} = 0{,}7229$ (72,29%).

Пример 2. После дегидратации предельного одноатомного спирта и последующего взаимодействия продукта реакции с бромом было получено 150,4 г дибромпроизводного. При действии на такое же количество спирта избытком натрия выделяется 8,96 л (н. у.) водорода. Определите молекулярную формулу исходного спирта.

Решение:
1. Напишем уравнения соответствующих реакций:
а) $C_nH_{2n+1}OH \to C_nH_{2n} + H_2O$
б) $C_nH_{2n} + Br_2 \to C_nH_{2n}Br_2$
в) $C_nH_{2n+1}OH + Na \to C_nH_{2n+1}ONa + 0{,}5H_2$
2. Найдем количество вещества водорода:
$n(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_M} = \frac{8{,}96}{22{,}4} = 0{,}4$ моль.
3. В соответствии с уравнениями (а), (б) и (в) количество вещества $C_nH_{2n}Br_2$ равно количеству вещества спирта и равно удвоенному количеству вещества водорода, т. е. $n(C_nH_{2n}Br_2) = 0{,}8$ моль.
4. Выразим молярную массу дибромида и найдем n:
$M(C_nH_{2n}Br_2) = 14n + 160$;
$(14n + 160) \cdot 0{,}8 = 150{,}4$;
$14n + 160 = 188$; $14n = 28$, откуда $n = 2$.
Исходный спирт: $\mathbf{C_2H_5OH}$.

Пример 3. При обработке 56,4 г смеси этанола и пропандиола-1,2 избытком натрия выделился водород в количестве, достаточном для полного гидрирования 0,5 моль смеси этена и этина с относительной плотностью по водороду 13,6. Определите состав исходной смеси в % по массе.

Решение:
1. Запишем соответствующие уравнения реакций:
а) $CH_3{-}CH(OH){-}CH_2OH + 2Na \to CH_3{-}CH(ONa){-}CH_2ONa + H_2\uparrow$
б) $2C_2H_5OH + 2Na \to 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$
в) $C_2H_4 + H_2 \to C_2H_6$
г) $C_2H_2 + 2H_2 \to C_2H_6$
2. Рассчитаем среднюю молярную массу и массу смеси газов:
$M_{ср.}(\text{смеси}) = D_{H_2}(\text{газ. см.}) \cdot M(H_2) = 13{,}6 \cdot 2 = 27{,}2$ г/моль;
$m(\text{смеси}) = M(\text{смеси}) \cdot n(\text{смеси}) = 27{,}2 \cdot 0{,}5 = 13{,}6$ г.
3. Найдем количества веществ этена и этина в газовой смеси:
$m(\text{смеси}) = M(C_2H_4) \cdot n(C_2H_4) + M(C_2H_2) \cdot n(C_2H_2)$,

где $n(C_2H_4) + n(C_2H_2) = 0{,}5$;

$13{,}6 = 28 \cdot n(C_2H_4) + 26 \cdot [0{,}5 - n(C_2H_4)]$;

$n(C_2H_4) = 0{,}3$ моль; $n(C_2H_2) = 0{,}2$ моль.

4. Рассчитаем согласно уравнениям (в) и (г) общее количество требуемого водорода:

   $n(H_2) = 0{,}3 + 0{,}4 = 0{,}7$ моль.

   Такое же количество водорода должно выделиться при взаимодействии спиртов с натрием.

5. Пусть n(пропандиола-1,2) $= x$ моль, а n(этанола) $= y$ моль. Согласно уравнениям (а) и (б)

   $x + 0{,}5y = 0{,}7$.

6. Масса смеси спиртов равна

   $76x + 46y = 56{,}4$.

7. Составим систему уравнений и решим ее:

   $$\begin{cases} 76x + 46y = 56{,}4 \\ x + 0{,}5y = 0{,}7 \end{cases} \Bigg| \begin{array}{l} x = 0{,}5, \\ y = 0{,}4. \end{array}$$

   m(пропандиола-1,2) $= 0{,}5 \cdot 76 = 38$ г.

   m(этанола) $= 0{,}4 \cdot 46 = 18{,}4$ г.

   ω(пропандиола-1,2) $= \frac{38}{56{,}4} = 0{,}674$ (67,4%).

   ω(этанола) $= 0{,}326$ (32,6%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите молекулярные формулы гомологических рядов одноатомных и двухатомных насыщенных спиртов и одноатомных ненасыщенных спиртов, содержащих одну и две двойные связи между атомами углерода.
2. Напишите формулы всех изомеров бутанола-1.
3. Напишите формулы изомеров этанола, пропанола и диэтилового эфира.
4. Определите типы изомерии, возможные для следующих соединений:

   а) $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CHCH_2OH$ б) $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HOCH{=}CHCH_3$

   Приведите по одному примеру изомеров каждого типа. Дайте им названия по заместительной номенклатуре.
5. Даны два соединения:

   $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$ и $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

   Предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого исходного соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.
6. На примерах пропанола-1 и бутанола-1 предложите путь превращения первичного спирта во вторичный.
7. Некоторое количество пропанола-1 нагревали в закрытом сосуде в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций и структурные

формулы трех простых эфиров, которые могут образоваться в этих условиях.
Ответ. $C_3H_7OC_3H_7$, $C_3H_7OCH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2OCH(CH_3)_2$.

8. Смесь бутанола-1 и этанола нагрели в замкнутом сосуде в присутствии нескольких капель концентрированной серной кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций и структурные формулы алкенов и простых эфиров, которые могут при этом образоваться.
Ответ. Этен, бутен-1, бутен-2, диэтиловый эфир, бутилэтиловый, *втор*-бутилэтиловый, дибутиловый, бутил-*втор*-бутиловый, ди-*втор*-бутиловый эфиры.
9. Какие из перечисленных ниже веществ реагируют с этанолом: кислород, гидрокарбонат натрия, натрий, углекислый газ, оксид меди(II), гидроксид натрия, бромоводородная кислота, гидроксид меди(II)?
10. Напишите уравнения реакций окисления метанола, пропанола-1 и пропанола-2.
11. В трех пробирках без этикеток находятся: этанол, пропен-2-ол-1 и пентин-1. Предложите способ идентификации этих веществ.
12. Сравните количества вещества оксида углерода(IV) и воды, образующихся при сгорании любого нециклического одноатомного спирта, содержащего одну π-связь.
Ответ. 1 : 1.
13. Смесь двух изомерных спиртов подвергли последовательно дегидратации, окислению перманганатом калия в нейтральной среде, обработке бромоводородом, затем спиртовым раствором гидроксида натрия, исчерпывающему гидрированию и изомеризации в присутствии хлорида алюминия. Конечным продуктом был только: а) изопентан; б) изобутан. Назовите исходные спирты.
Ответ. Бутанол-1, бутанол-2.
14. В результате нагревания смеси двух первичных спиртов с небольшим количеством концентрированной серной кислоты в замкнутом сосуде среди продуктов были найдены алкены, изопропилэтиловый эфир и другие простые эфиры. Приведите формулы всех полученных веществ и формулы исходных спиртов.
Ответ. Исходные спирты: пропанол-1, этанол.
15. Дегидратация бутанола-2 может привести к образованию трех изомерных алкенов. Напишите соответствующие реакции, укажите условия их протекания и изобразите структурные формулы изомеров.
Ответ. $CH_2{=}CHC_2H_5$, $CH_3CH_2{=}CH_2CH_3$, $CH_2{=}C(CH_3)CH_3$.
16. Напишите уравнения возможных реакций веществ с реагентами из соответствующего набора. Укажите условия протекания реакций.

Вещество:	*Набор реагентов*:
1) этиленгликоль	а) KCl, $Cu(OH)_2$, NaOH, HCl, HNO_3
2) дивинил	б) H_2O, Br_2, KCl, Zn
3) толуол	в) CH_3Cl, H_2O, HNO_3, HBr, $KMnO_4$
4) пропанол-2	г) CuO, HBr, NaOH, Na

17. Выберите по два любых реагента из перечня $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, K, KOH, Br_2, H_2O, CH_3Cl, с которыми могут реагировать:
а) пропанол-2; б) пропин; в) бутандиол-1,2; г) циклогексен; д) этоксид натрия.
Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания.

18. Предложите способ получения метилпропанола-2 из метана, используя только промежуточно образующиеся продукты реакций, кислород и катализаторы.
19. Предложите способ получения двух изомерных алканов из пропанола-1, серной кислоты и бромида калия, не используя никаких других органических соединений.
20. Предложите способ получения: а) этанола из карбида алюминия; б) метилпропанола-2 из карбида кальция; в) этандиола из метана.
21. Напишите уравнения химических реакций пропандиола-1,2 с натрием, бромоводородом и гидроксидом натрия.
22. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно различить: а) этанол и этандиол; б) 1-хлорпентан и 1,2,3-трихлорпропан.
23. Предложите схему получения этилена из глюкозы в 2 стадии. Определите объем (н.у) этилена, который можно получить из 18 г глюкозы, если выходы первой и второй реакций составляют 80% и 60% соответственно.
    Ответ. $V(C_2H_4) = 2{,}15$ л.
24. Предложите двухстадийную схему получения диэтилового эфира из глюкозы. Какое количество глюкозы потребуется для получения 7,4 г эфира, если выходы первой и второй реакций составляют 80% и 60% соответственно?
    Ответ. $n(C_6H_{12}O_6) = 0{,}208$ моль.
25. Назовите предельный одноатомный спирт, в котором массовая доля углерода равна 60%.
    Ответ. Пропанол.
26. Определите формулу одноатомного предельного спирта, в результате внутримолекулярной дегидратации 30 г которого выделяется 9 г воды.
    Ответ. Пропанол.
27. При гидратации 11,2 л (н. у.) смеси бутана и одного из изомерных бутенов образовалось 17,76 г спирта, причем выход в реакции гидратации составил 80% от теоретического. Определите состав исходной смеси в объемных долях и строение полученного спирта, если известно, что содержащийся в исходной смеси бутен может существовать в виде *цис-* или *транс*-изомера.
    Ответ. $\varphi(C_4H_{10}) = 40\%$, $\varphi(C_4H_8) = 60\%$; бутанол-2.
28. В результате нагревании 80 г циклогексанола с концентрированной серной кислотой образовалось 7,2 мл воды, а полученная реакционная смесь содержала три органических вещества в равных количествах. Определите массу непрореагировавшего спирта и выход продукта в каждой из прошедших реакций в расчете на исходный спирт.
    Ответ. $m(C_6H_{11}OH) = 20$ г, $\eta(C_6H_{10}) = \eta[(C_6H_{11})_2O] = 0{,}25$.
29. При пропускании 6 г паров изопропанола через трубку, заполненную нагретым оксидом меди(II), масса трубки уменьшилась на 1,28 г. Определите выход продукта реакции.
    Ответ. $\eta = 0{,}80$.
30. Смесь пропанола-2 и метилпропанола-2 обработали избытком подкисленного раствора дихромата калия. Масса продукта окисления оказалась в 1,2758 раз меньше массы исходной смеси спиртов. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
    Ответ. $\omega(C_3H_7OH) = 81{,}08\%$, $\omega(C_4H_9OH) = 18{,}92\%$.

31. При обработке 83 г смеси пропанола и этанола металлическим натрием выделилось 16,8 л (н. у.) водорода. Рассчитайте массовые доли спиртов в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_2H_5OH) = 27{,}7\%$, $\omega(C_3H_7OH) = 72{,}3\%$.

32. При сжигании 31,4 г смеси этанола и бутанола образовалось 35,84 л (н. у.) углекислого газа. Рассчитайте массовые доли спиртов в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_2H_5OH) = 29{,}3\%$, $\omega(C_4H_9OH) = 70{,}7\%$.

33. Рассчитайте массы метанола и калия, которые необходимы для приготовления 10 г раствора метоксида калия с массовой долей растворенного вещества 7%.
Ответ. $m(CH_3OH) = 9{,}62$ г, $m(K) = 0{,}39$ г.

34. В 200 мл этанола ($\rho = 0{,}8$ г/мл) растворили такое количество натрия, что массовая доля алкоголята стала равной 18%. Рассчитайте массу растворенного натрия.
Ответ. 10,35 г.

35. Некоторое количество металлического натрия добавили к 12,5 мл этанола ($\rho = 0{,}8$ г/мл). Определите объем выделившегося при этом газа, если массовая доля алкоголята в образовавшемся растворе составила 0,1611.
Ответ. 0,28 л.

36. В 50 мл метанола ($\rho = 0{,}79$ г/мл) растворили столько лития, что массовая доля алкоголята стала равной 36,28%. К этому раствору добавили 20 мл воды и пропустили через него 6,72 л (н. у.) углекислого газа. Рассчитайте массовые доли веществ в конечной смеси.
Ответ. $\omega(Li_2CO_3) = 9{,}85\%$, $\omega(LiHCO_3) = 18{,}1\%$, $\omega(CH_3OH) = 52{,}6\%$.

37. Смесь метанола и этанола окислили подкисленным раствором перманганата калия. Выделившийся газ пропустили в избыток раствора гидроксида бария, при этом выпало 1,97 г осадка. Такое же количество той же смеси сожгли в избытке кислорода. При пропускании продуктов сгорания в избыток раствора гидроксида кальция получили 3 г осадка. Определите молярные доли спиртов в исходной смеси.
Ответ. $\chi(CH_3OH) = \chi(C_2H_5OH) = 50\%$.

38. Продукт взаимодействия некоторого алкена в обычных условиях с 6,72 л (н. у.) хлора подвергли гидролизу водным раствором гидроксида калия. При этом образовалось 22,8 г двухатомного спирта. Определите формулу этиленового углеводорода, если известно, что обе реакции протекают с количественными выходами.
Ответ. C_3H_6.

39. В результате дегидратации предельного одноатомного спирта и последующего взаимодействия образовавшегося алкена с бромом было получено 20,2 г дибромпроизводного. При действии избытка натрия на такое же количество спирта выделяется 1,12 л (н. у.) водорода. Назовите исходный спирт.
Ответ. Пропанол.

40. При дегидратации предельного одноатомного первичного спирта с разветвленным углеродным скелетом образовался алкен, который смешали с равным объемом азота. Плотность полученной газовой смеси равна плотности пропена при тех же условиях. Установите строение спирта.
Ответ. Метилпропанол-1.

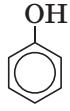
41. В результате дегидратации предельного одноатомного спирта с последующей обработкой образовавшегося алкена бромоводородом получили 12,3 г бромпроизводного, из которого действием водного раствора гидроксида натрия получили 6 г изомера исходного спирта. Определите структурную формулу исходного спирта.
Ответ. Пропанол-1.
42. В ходе межмолекулярной дегидратации некоторого количества предельного одноатомного спирта образовалось 97,5 г простого эфира, а при внутримолекулярной дегидратации такого же количества спирта образовалось 33,6 л (н. у.) алкена (выходы обеих реакций считайте равными 100%). Напишите молекулярную и структурную формулы исходного спирта, если известно, что в молекуле спирта содержатся только первичные и третичные атомы углерода.
Ответ. 2-Метилпропанол-2.
43. Объем газа, полученного при обработке предельного одноатомного спирта металлическим натрием, составляет 2,8 л, а масса углекислого газа, полученного при сжигании этого же количества спирта — 33 г. Установите исходный спирт, если известно, что при пропускании его паров над нагретым оксидом меди(II) образуется кетон.
Ответ. Пропанол-2.
44. При обработке некоторого количества двухатомного спирта избытком натрия выделилось 2,24 л (н. у.) газа, а при сжигании такого же количества спирта выделилось 6,72 л (н. у.) углекислого газа. Назовите спирт.
Ответ. Пропандиол.
45. При сжигании образца органического соединения массой 2,55 г получили 3,36 л (н. у.) углекислого газа и 3,15 г воды. Исходное соединение не вступает в реакцию этерификации и не реагирует с металлическим натрием. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного соединения и уравнение реакции его получения из изопропилового спирта.
Ответ. Диизопропиловый эфир.
46. При сжигании образца органического соединения массой 29,6 г получили 70,4 г углекислого газа и 36,0 г воды. Относительная плотность паров этого вещества по воздуху равна 2,552. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного соединения, если известно, что оно взаимодействует с оксидом меди(II) с образованием кетона. Составьте уравнение соответствующей реакции.
Ответ. Бутанол-2.

Глава 33

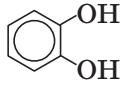
ФЕНОЛЫ

Фенолы — органические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных с атомами углерода ароматического кольца. Формула гомологического ряда одноатомных фенолов — $C_nH_{2n-7}OH$, где $n \geqslant 6$.

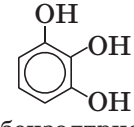
В зависимости от числа гидроксигрупп различают одноатомные, двухатомные, трехатомные и т. д. фенолы:



фенол

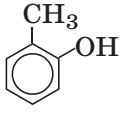


пирокатехин (1,2-бензолдиол)

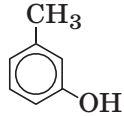


1,2,3-бензолтриол

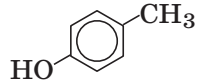
Сам фенол, а также *орто*-, *мета*- и *пара*-метилфенолы (крезолы) содержатся в продуктах коксования угля.



орто-крезол



мета-крезол



пара-крезол

Некоторые фенолы входят в состав душистых масел. Например, 2-изопропил-5-метилфенол (тимол) и изомерный ему 3-изопропил-6-метилфенол (карвакрол) входят в состав душистых масел чабреца и тмина.

Одноатомные и многоатомные фенолы в виде различных производных применяются в медицине, парфюмерии (таннин, резорцин и др.) как антиоксиданты и дезинфицирующие средства.

Фенолы представляют собой твердые кристаллические вещества с резким характерным запахом. Они хорошо растворяются в спирте и эфире, плохо растворимы в холодной воде, но намного лучше — в горячей.

33.1. Получение фенолов

1. Выделение из каменноугольной смолы.

Каменноугольную смолу обрабатывают раствором щелочи и из полученных продуктов выделяют фенолы действием CO_2:

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

2. Щелочное плавление солей ароматических сульфокислот.

Сульфокислоты, полученные сульфированием ароматических соединений, нейтрализуют щелочью, а образовавшиеся соли сплав-

ляют с гидроксидом натрия. Фенолы выделяют подкислением полученного сплава:

$$C_6H_6 + HO{-}SO_3H \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5{-}SO_3H + H_2O$$
$$C_6H_5{-}SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5{-}SO_3Na + H_2O$$
$$C_6H_5{-}SO_3Na + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

3. Гидролиз галогенопроизводных ароматических углеводородов.

а) Действие щелочей при высокой температуре под давлением:

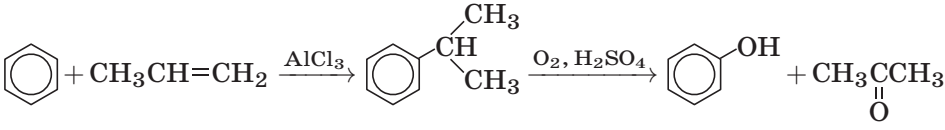
$$C_6H_5Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$
$$C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

б) Парофазный каталитический гидролиз хлорбензола:

$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow{p,\, t^\circ,\, \text{кат.}} C_6H_5OH + HCl$$

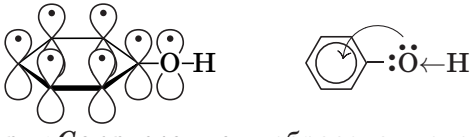
4. Кумольный способ (окисление изопропиларенов).

Бензол алкилируют пропеном с образованием кумола, который затем окисляют кислородом воздуха в гидропероксидное соединение. Расщеплением последнего раствором серной кислоты получают фенол и не менее важный продукт — ацетон:



33.2. Химические свойства фенолов

Особенности химического поведения фенолов связаны с наличием в их молекуле p,π-сопряжения одной из неподеленных пар электронов атома кислорода с ароматическим кольцом:



p,π-Сопряжение — образование единого электронного облака при перекрывании p-орбиталей π-связей с p-орбиталями атомов, несущих либо неподеленную пару электронов, либо отрицательный заряд, либо неспаренный электрон, либо с вакантной p-орбиталью.

В результате сопряжения в феноле электронная плотность в ароматическом ядре повышается, усиливая его реакционную способность, и одновременно увеличивается полярность связи O–H.

1. ***Кислотные свойства.***

Фенолы являются слабыми кислотами. Однако их кислотные свойства выражены сильнее, чем кислотные свойства спиртов.

а) В водных растворах фенолы частично диссоциируют:

$$C_6H_5OH \rightleftarrows C_6H_5O^- + H^+$$

б) С активными металлами реагируют аналогично спиртам:

$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$$

в) В отличие от спиртов реагируют со щелочами и с карбонатами щелочных металлов, образуя феноксиды (феноляты):

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

$C_6H_5OH + Na_2CO_3 \rightarrow C_6H_5ONa + NaHCO_3$

Феноксиды, будучи солями слабых кислот, частично гидролизованы в водных растворах, поэтому эти растворы имеют щелочную реакцию.

Фенолы можно выделить из феноксидов подкислением даже такими слабыми кислотами, как угольная:

$C_6H_5ONa + H_2O + CO_2 \rightarrow C_6H_5OH\downarrow + NaHCO_3$

г) Простые эфиры фенолов получают алкилированием феноксидов. Например, простейший из них — анизол (метилфениловый эфир) — образуется в следующей реакции:

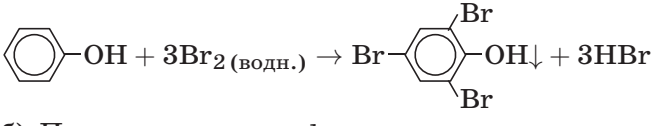
$C_6H_5ONa + CH_3Br \rightarrow C_6H_5OCH_3 + NaBr$

д) В водных растворах фенол взаимодействует с $FeCl_3$ с образованием комплексных соединений красно-фиолетового цвета. Эта реакция является качественной реакцией на фенолы.

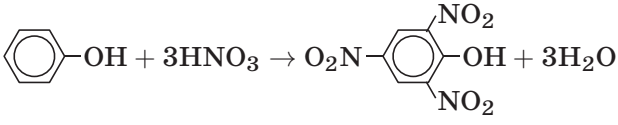
2. ***Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце.***

Гидроксильная группа является электронодонорным заместителем ($+M$-эффект OH-группы намного сильнее ее $-I$-эффекта), поэтому реакции электрофильного замещения (S_E) атомов водорода в ароматическом ядре фенолов протекают значительно легче, чем в бензоле, и замещение преимущественно происходит в *орто-* и *пара*-положения по отношению к гидроксильной группе.

а) В отличие от бензола фенол взаимодействует с бромной водой, причем сразу образуется 2,4,6-трибромфенол. Наблюдается обесцвечивание бромной воды и выпадение белого творожистого осадка (качественная реакция):



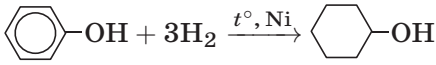
б) При нитровании фенола концентрированной азотной кислотой образуется 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Благодаря наличию трех электроноакцепторных групп $-NO_2$, образующих с ароматическим ядром единую π-систему, связь O–H еще больше поляризуется, поэтому пикриновая кислота является кислотой средней силы, превосходя по силе не только уксусную, но и фосфорную кислоты:



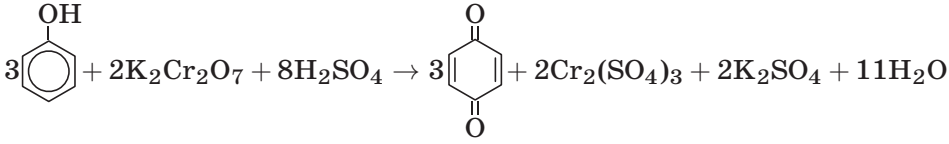
При использовании 30%-й азотной кислоты получают смесь *орто-* и *пара*-мононитропроизводных.

3. ***Окислительно-восстановительные реакции.***

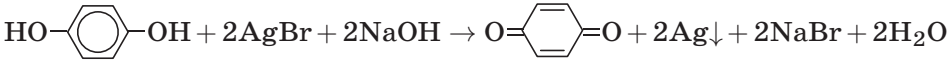
а) Гидрирование. Фенол достаточно легко гидрируется водородом на никелевом катализаторе до циклогексанола:



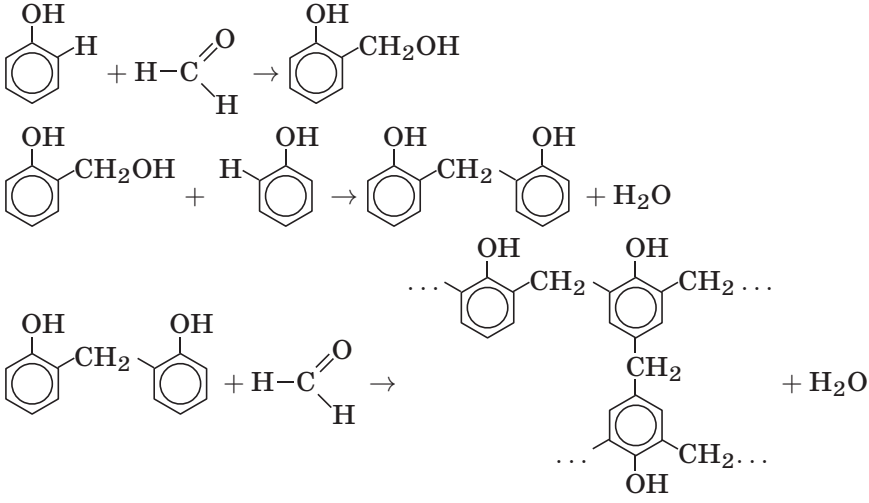
б) Окисление. Фенолы чувствительны к действию окислителей, при этом образуются циклические ненасыщенные соединения хиноидной структуры. Например, при окислении фенола дихроматом калия в кислой среде образуется *пара*-хинон:



Особенно легко окисляются двухатомные фенолы, например гидрохинон:

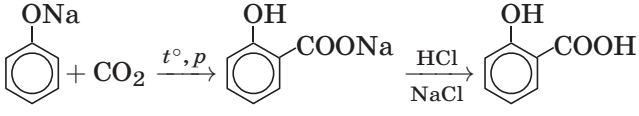


4. Фенол вступает в реакцию поликонденсации с формальдегидом ***с образованием фенолформальдегидных смол***:



фенолформальдегидная смола

5. Феноксид натрия используется в промышленности для ***получения салициловой кислоты*** (2-гидроксибензойной) — *реакция Кольбе—Шмитта*. Вначале феноксид обрабатывают в автоклаве под давлением при нагревании углекислым газом, затем полученный продукт подкисляют:



Пример решения задачи

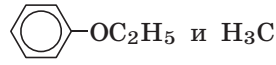
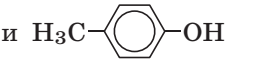
Пример. При обработке смеси фенола с этанолом избытком металлического натрия выделилось 0,672 л (н. у.) водорода. При обработке такой же массы смеси избытком бромной воды выпал осадок массой 6,62 г. Определите массовые доли фенола и этанола в смеси.

Решение:

1. Запишем уравнения реакций:
   (а) $2C_6H_5OH + 2Na \to 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$
   (б) $2C_2H_5OH + 2Na \to 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$
   С бромной водой реагирует только фенол:
   (в) $C_6H_5OH + 3Br_2 \to C_6H_2Br_3OH\downarrow + 3HBr$
2. Найдем количество вещества полученного 2,4,6-трибромфенола:
   $n(C_6H_2Br_3OH) = \frac{m(C_6H_2Br_3OH)}{M(C_6H_2Br_3OH)} = \frac{6{,}62}{331} = 0{,}02$ моль.
3. Определим количество вещества фенола. Из уравнения реакции (в) следует:
   $n(C_6H_5OH) = n(C_6H_2Br_3OH) = 0{,}02$ моль.
4. Рассчитаем массу фенола в смеси:
   $m(C_6H_5OH) = n(C_6H_5OH) \cdot M(C_6H_5OH) = 0{,}02 \cdot 94 = 1{,}88$ г.
5. Определим количество вещества водорода при взаимодействии смеси с натрием:
   $n(H_2) = \frac{0{,}672}{22{,}4} = 0{,}03$ моль.
   Согласно уравнению реакции (а) на долю фенола приходится $\frac{0{,}02}{2} = 0{,}01$ моль, тогда на долю спирта приходится $0{,}03 - 0{,}01 = 0{,}02$ моль H_2.
6. В соответствии с уравнением (б) $n(C_2H_5OH) = 0{,}02 \cdot 2 = 0{,}04$ моль, следовательно:
   m(этанола) $= 0{,}04 \cdot 46 = 1{,}84$ г;
   m(смеси) $= 1{,}88 + 1{,}84 = 3{,}72$ г.
7. Массовые доли компонентов в смеси:
   $\omega(C_2H_5OH) = \frac{1{,}84}{3{,}72} = 0{,}495$ (49,5%);
   $\omega(C_6H_5OH) = \frac{1{,}88}{3{,}72} = 0{,}505$ (50,5%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы перечисленных веществ:
   а) 2,3-диметилфенол; 2-метил-4-этилфенол;
   б) изомерные фенолы состава C_7H_8O;
   в) ароматические спирты состава $C_8H_{10}O$;
   г) *мета*-хлорфенол; 2,4-динитрофенол; 2,4,6-трибромфенол;
   д) *пара*-гидроксибензиловый спирт.

2. Даны два соединения:  и 

   Предложите формулу третьего вещества, которое является одновременно изомером одного и гомологом другого исходного соединения. Назовите все соединения, используя любую номенклатуру.
3. Объясните, почему кислотные свойства фенола выражены сильнее, чем кислотные свойства алифатических спиртов. Какой реакцией это можно подтвердить?
4. В чем причина большей реакционной способности бензольного кольца фенола по сравнению с ароматическими углеводородами? Какой реакцией это можно подтвердить?
5. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать фенол: гидроксид калия, металлический натрий, гидрокарбонат натрия, азотная кислота? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
6. Предложите способ идентификации: а) пропена; б) фенола; в) пропина. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
7. Составьте уравнения химических реакций, соответствующих схемам:
   а) карбид алюминия → A → B → бензол → изопропилбензол → фенол;
   б) бензол → кумол → C_6H_6O → C_6H_5ONa → фенилацетат → феноксид натрия → фенилэтиловый эфир.
8. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки химических превращений, укажите пропущенные реагенты и назовите все вещества:
   а) карбид кальция $\xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\ акт.} X_2 \xrightarrow{?}$ кумол $\xrightarrow[H_2SO_4]{O_2} X_3 \xrightarrow{NaOH,\,H_2O} X_4$
   б) $C_2H_2 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\ акт.} X_1 \xrightarrow{C_3H_6,\,H^+} X_2 \xrightarrow{O_2,\,H_2SO_4} C_6H_5OH \xrightarrow{Na} X_3 \xrightarrow{CH_3Cl} X_4$
   в) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{Cl_2} X_1 \xrightarrow[t^\circ,\,p]{NaOH\,(изб.)} X_2 \xrightarrow{CO_2,\,H_2O} X_3 \xrightarrow{Na} X_4 \xrightarrow{?}$ фенилметиловый эфир
9. Предложите два вещества (кроме кислорода), с которыми будут реагировать и фенол, и этиленгликоль, и два реагента, которые можно использовать для их идентификации. Напишите соответствующие уравнения реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение окраски, выделение газа и т. д.).
10. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно из карбида кальция получить 2,4,6-тринитрофенол.
11. В трех пробирках без этикеток находятся водные растворы этанола, глицерина и фенола. Как можно узнать, в какой пробирке находится конкретное вещество? Опишите наблюдаемые явления и напишите уравнения соответствующих химических реакций.
12. Определите массу хлорбензола, необходимую для получения 4,7 г фенола с выходом 80%.
    Ответ. 7,0 г.
13. Определите массу фенола, которую можно получить из 10 кг феноксида калия, и объем углекислого газа (н. у.), который при этом израсходуется.
    Ответ. 7,12 кг; 1,7 м^3.
14. При бромировании 28,2 г фенола получили осадок массой 79,44 г. Вычислите выход продукта реакции.
    Ответ. 80%.

15. При взаимодействии 200 г раствора фенола в бензоле с избытком бромной воды получили 66,2 г бромпроизводного. Рассчитайте массовую долю фенола в исходном растворе.
Ответ. 9,4%.
16. При обработке некоторого количества смеси фенола с этанолом металлическим натрием выделилось 2,24 л (н. у.) газа, а при взаимодействии такого же количества исходной смеси с бромной водой выпало 33,1 г осадка. Рассчитайте массовую долю фенола в исходной смеси.
Ответ. 67,14%.
17. К 200 г водного раствора фенола с массовой долей 5% добавили гидроксид натрия. Определите массовую долю феноксида натрия в образовавшемся растворе, учитывая, что исходные вещества прореагировали полностью.
Ответ. 6,02%.
18. При действии на 31,41 г смеси, состоящей из фенола и 2-хлорэтанола, металлическим натрием выделился водород в количестве, необходимом для восстановления 14,4 г оксида меди(II). Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_6H_5OH) = 53{,}87\%$, $\omega(C_2H_4ClOH) = 46{,}13\%$.
19. Какой объем 9,4%-го раствора фенола в этаноле с плотностью 0,9 г/мл должен полностью прореагировать с избытком металлического натрия, чтобы выделившегося водорода было достаточно для полного гидрирования 11,2 л (н. у.) ацетилена?
Ответ. 107,4 мл.
20. На нейтрализацию водного раствора фенола потребовалось 25 мл раствора KOH с массовой долей 40% и плотностью 1,4 г/мл. Рассчитайте массу 5%-го раствора брома, которую необходимо добавить к исходному раствору фенола такой же массы, чтобы весь фенол перевести в осадок.
Ответ. 2400 г.
21. Смесь бензола, этилбензола и фенола общей массой 27,8 г обработали избытком бромной воды, при этом выпал осадок массой 33,1 г. При обработке смеси такой же массы подкисленным раствором $K_2Cr_2O_7$ выделилось 2,24 л (н. у.) газа. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_6H_6) = 28{,}06\%$, $\omega(C_6H_5OH) = 33{,}81\%$, $\omega(C_8H_8) = 38{,}13\%$.
22. При сжигании образца органического соединения массой 18,8 г получили 26,88 л (н. у.) углекислого газа и 10,8 мл воды. Исходное соединение взаимодействует как с гидроксидом натрия, так и с бромной водой. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного соединения и уравнение его реакции с бромной водой.
Ответ. C_6H_6O, фенол.
23. При сжигании некоторого органического вещества массой 5,4 г получили 15,4 г углекислого газа и 3,6 г воды. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного соединения, если известно, что оно взаимодействует с гидроксидом натрия, а в реакции с бромной водой образуется трибромпроизводное. Составьте уравнение реакции исходного вещества с бромной водой.
Ответ. C_7H_8O, *м*-крезол.

Глава 34

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

К карбонильным соединениям (альдегидам и кетонам) относятся вещества, молекулы которых содержат карбонильную группу C=O. Названия альдегидов образуют добавлением к корневому слову суффикса «-аль», кетонов — суффикса «-он». Нумерацию цепи в альдегидах начинают с атома углерода карбонильной группы, в кетонах атом углерода карбонильной группы получает наименьший номер. Молекулярная формула насыщенных альдегидов и кетонов — $C_nH_{2n}O$.

В ***альдегидах*** атом углерода карбонильной группы связан с атомом водорода:

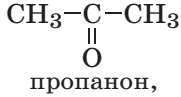
альдегидная группа

метаналь, формальдегид, муравьиный альдегид

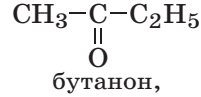
этаналь, ацетальдегид, уксусный альдегид

пропаналь, пропионовый альдегид

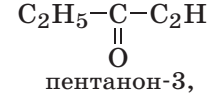
В ***кетонах*** атом углерода карбонильной группы связан с двумя органическими радикалами:



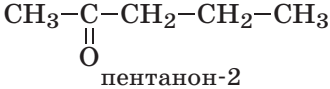
пропанон, диметилкетон, ацетон



бутанон, метилэтилкетон



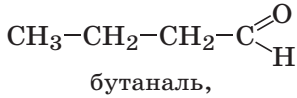
пентанон-3, диэтилкетон



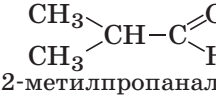
пентанон-2
метилпропилкетон

Структурная изомерия карбонильных соединений связана с:

а) изомерией углеродного скелета радикала внутри каждого класса;

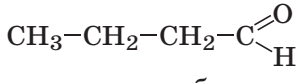


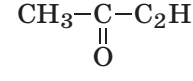
бутаналь, масляный альдегид



2-метилпропаналь, изомасляный альдегид

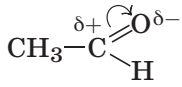
б) межклассовой изомерией альдегидов и кетонов с одним и тем же числом углеродных атомов.

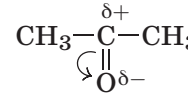




Атом углерода карбонильной группы находится в sp^2-гибридном состоянии и образует три σ-связи, которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, и одну π-связь с атомом кислорода. Более электроотрицательный атом кислорода притяги-

вает к себе подвижную электронную пару π-связи. В результате этого у атома кислорода карбонильной группы создается область повышенной электронной плотности, и он приобретает частичный отрицательный заряд δ^-, при этом на атоме углерода возникает частичный положительный заряд δ^+.





Величина этого заряда, а следовательно, и химическая активность уменьшаются при замене атомов водорода на алкильные заместители.

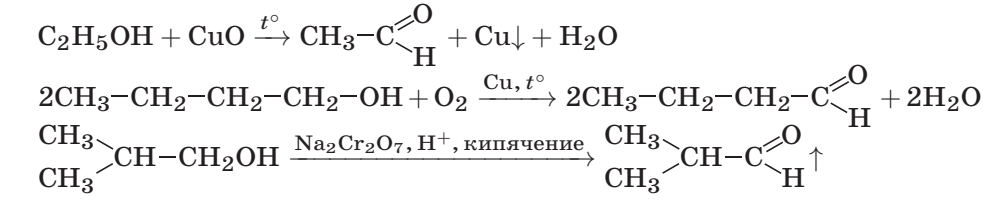
Первый член гомологического ряда альдегидов (формальдегид) — газ, последующие — жидкие вещества. Высшие альдегиды и кетоны — твердые вещества.

Температуры кипения альдегидов ниже, чем у соответствующих спиртов, так как между их молекулами нет водородных связей. Низшие члены рядов альдегидов и кетонов хорошо растворяются в воде, образуя водородные связи с молекулами воды. 40%-й раствор формальдегида в воде применяется в медицине (консервация биоматериалов) и называется формалином.

34.1. Получение карбонильных соединений

1. Окисление спиртов.

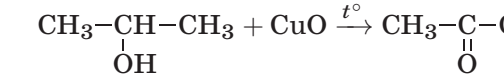
При окислении первичных спиртов до альдегидов необходимо предотвратить их дальнейшее окисление до карбоновых кислот. Это достигается выведением образовавшегося альдегида из сферы реакции. В качестве окислителей обычно используется CuO, кислород воздуха в присутствии катализаторов (Cu или Ag), подкисленный раствор $K_2Cr_2O_7$ или $Na_2Cr_2O_7$:



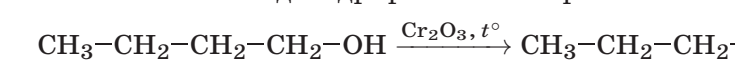
Последней схеме соответствует следующее уравнение реакции:

$$3(CH_3)_2CHCH_2OH + Na_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3(CH_3)_2CHC(O)H + Cr_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 7H_2O$$

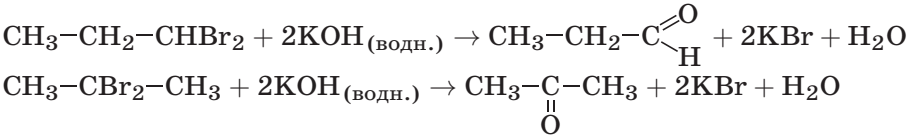
Вторичные спирты без осложнений окисляются до кетонов:



2. Каталитическое дегидрирование спиртов:

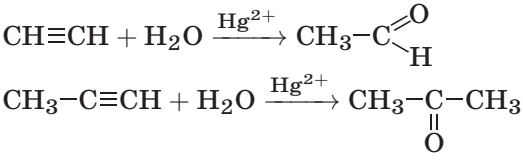


3. Гидролиз геминальных*) дигалогенопроизводных:

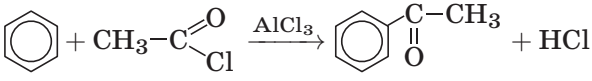


4. Гидратация алкинов (реакция Кучерова).

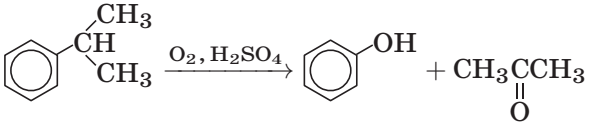
Воду к алкинам присоединяют в присутствии солей Hg^{2+}. Из ацетилена образуется ацетальдегид, из гомологов ацетилена — кетоны:



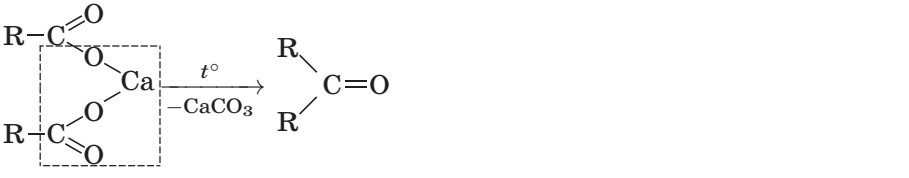
5. Ацилирование ароматических соединений по Фриделю—Крафтсу:



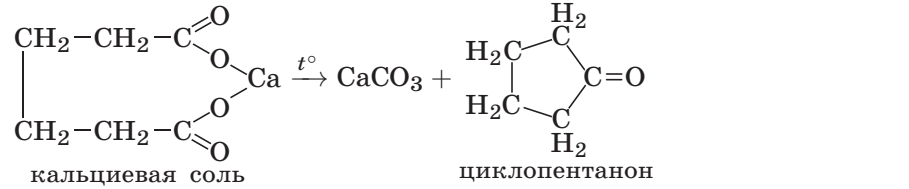
6. Получение ацетона в промышленности — при кумольном синтезе фенола:



7. Пиролиз кальциевых или бариевых солей одноосновных карбоновых кислот:



Если в реакции используются соли двухосновных кислот, то образуются циклические кетоны:



кальциевая соль адипиновой кислоты

циклопентанон

*) Геминальными называют органические соединения, содержащие по два одинаковых заместителя у одного атома углерода.

8. Гидрокарбонилирование алкенов в присутствии катализатора:

$$CH_3CH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} CH_3CH_2CH_2CHO$$

9. Получение ацетальдегида каталитическим окислением этилена:

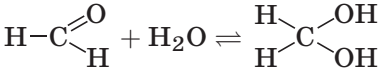
$$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} 2CH_3CHO$$

34.2. Химические свойства карбонильных соединений

1. ***Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.***

а) Гидратация.

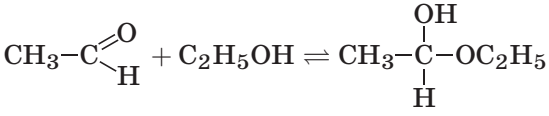
Альдегиды обратимо присоединяют воду, образуя гидраты (геминальные диолы). Формальдегид в водном растворе гидратирован на 99%:



Ацетальдегид гидратируется на 50%. Кетоны практически не гидратируются.

б) Присоединение спиртов.

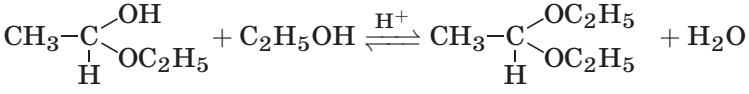
Спирты присоединяются по карбонильной группе альдегидов, образуя полуацетали. Реакция обратима:



Образование циклических форм моносахаридов представляет собой внутримолекулярный вариант этой реакции (см. гл. 37).

Полуацетали обычно не выделяют из реакционной смеси из-за их неустойчивости.

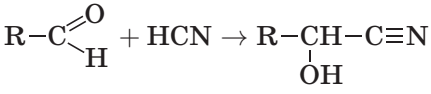
В кислой среде при избытке спирта происходит нуклеофильное замещение гидроксигруппы в полуацетале с образованием ацеталя:



В этих же условиях (избыток спирта и кислая среда) ацетали образуют и кетоны.

в) Присоединение циановодородной кислоты.

В результате присоединения HCN к карбонильной группе альдегидов или кетонов образуются гидроксинитрилы (циангидрины):

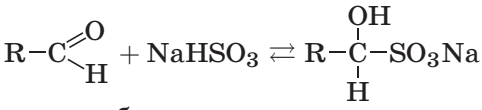


Реакция приводит к увеличению углеродной цепи на один атом углерода. Циангидрины в кислой среде легко гидролизуются с образованием соответствующих α-гидроксикислот:

$$RCH(OH)CN + 2H_2O + HCl \rightarrow RCH(OH)COOH + NH_4Cl$$

г) Образование гидросульфитных производных.

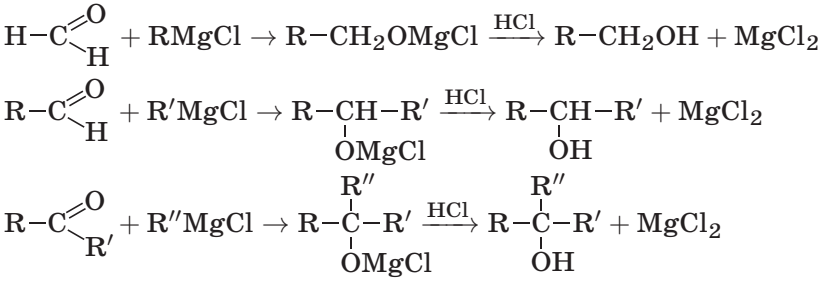
Альдегиды и кетоны присоединяют гидросульфит натрия:



Реакция обратима, поэтому может использоваться для выделения и очистки карбонильных соединений.

д) Реакции с магнийорганическими соединениями (реактивами Гриньяра).

Взаимодействие магнийорганических соединений с альдегидами позволяет получать спирты — первичные (из формальдегида), вторичные (из других альдегидов) и третичные (из кетонов):

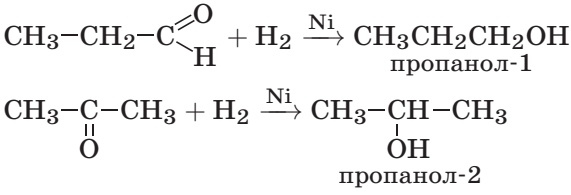


е) Взаимодействие альдегидов и кетонов с первичными аминами (образование иминов):

$$RCHO + CH_3NH_2 \rightleftarrows RCH{=}NCH_3 + H_2O$$

2. ***Гидрирование.***

Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, кетоны — до вторичных спиртов водородом или комплексными гидридами металлов ($LiAlH_4$):



3. ***Окисление.***

Альдегиды очень легко окисляются до карбоновых кислот, например кислородом воздуха, галогенами в водной среде, аммиачным раствором оксида серебра, гидроксидом меди(II). Две последние реакции используются для идентификации альдегидной группы.

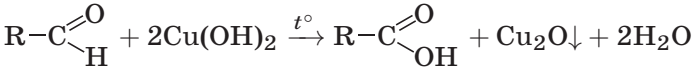
а) Реакция серебряного зеркала:

$$R{-}C(=O){-}H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R{-}COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

Формальдегид избытком аммиачного раствора оксида серебра (реактива Толленса) окисляется до угольной кислоты, которая в аммиачной среде образует карбонат аммония:

$$H{-}C(=O){-}H + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

б) Окисление гидроксидом меди(II):

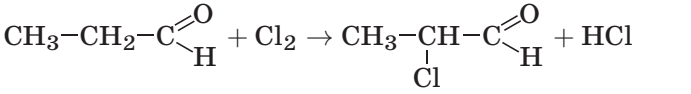


В результате этой реакции образуется осадок Cu_2O красно-кирпичного цвета (качественная реакция).

Кетоны окисляются в очень жестких условиях сильными окислителями с разрывом углерод-углеродной связи у карбонильного атома углерода и образованием смеси карбоновых кислот.

4. ***Взаимодействие с галогенами.***

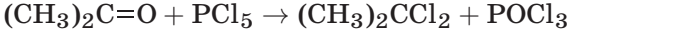
Альдегиды и кетоны в безводной среде вступают в реакции галогенирования, причем замещение происходит в α-положение по отношению к карбонильной группе:



Для кетонов реакция проходит гладко, в случае альдегидов она осложняется реакциями окисления, особенно в присутствии воды.

5. ***Взаимодействие с галогенидами фосфора(V).***

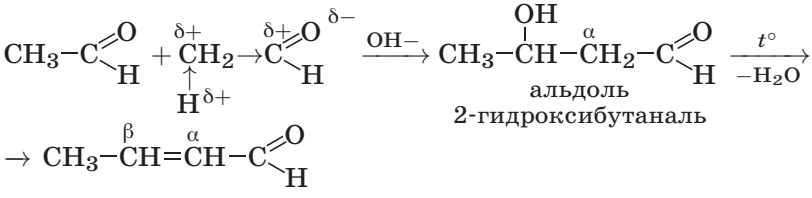
При действии хлорида или бромида фосфора(V) карбонильный атом кислорода замещается на два атома галогена:



В водных растворах дигалогениды гидролизуются до исходных соединений.

6. ***Альдольная конденсация.***

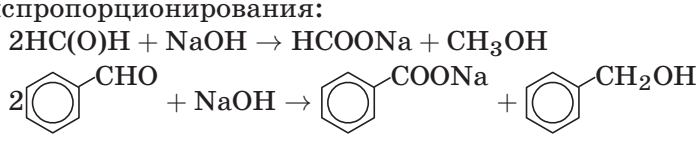
Альдегиды и кетоны, содержащие атомы водорода в α-положении, способны в щелочной среде вступать в реакции конденсации, которые приводят к усложнению углеродного скелета. В результате такого взаимодействия образуется α-гидроксикарбонильное соединение (альдоль), которое при нагревании постепенно отщепляет воду, превращаясь в α,β-ненасыщенное карбонильное соединение:



альдоль
2-гидроксибутаналь

кротоновый альдегид
бутен-2-аль

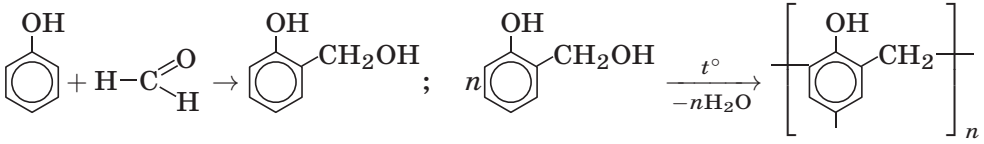
Альдегиды и кетоны, не содержащие атомы водорода при α-углеродном атоме, способны вступать в щелочной среде в реакцию диспропорционирования:



7. ***Реакции поликонденсации.***

При нагревании фенола с формальдегидом в присутствии кислотных или осно́вных катализаторов происходит поликонденсация

с образованием высокомолекулярного соединения — фенолформальдегидной смолы:



Примеры решения задач

Пример 1. При окислении 13,8 г этанола оксидом меди(II) массой 34 г получили 9,24 г альдегида. Определите выход продукта реакции.

Решение:

1. Запишем уравнение реакции:

$$C_2H_5OH + CuO \xrightarrow{t^\circ} CH_3{-}C{<}^{O}_{H} + Cu\downarrow + H_2O$$

2. Определим количества веществ этанола и оксида меди:

$$n(C_2H_5OH) = \frac{m(C_2H_5OH)}{M(C_2H_5OH)} = \frac{13{,}8}{46} = 0{,}3 \text{ моль};$$

$$n(CuO) = \frac{m(CuO)}{M(CuO)} = \frac{34}{80} = 0{,}425 \text{ моль}.$$

3. Согласно уравнению реакции спирт взаимодействует с оксидом меди в молярном соотношении 1 : 1. Так как на 0,3 моль спирта приходится 0,425 моль оксида меди, этанол находится в недостатке. При 100%-м выходе из 0,3 моль этанола может образоваться 0,3 моль этаналя.
4. Определим массу этаналя, который может образоваться теоретически:

$$m(CH_3CHO) = n(CH_3CHO) \cdot M(CH_3CHO) = 0{,}3 \cdot 44 = 13{,}2 \text{ г}.$$

5. $\boldsymbol{\eta(CH_3CHO)} = \frac{m(\text{практ.})}{m(\text{теор.})} = \frac{9{,}24}{13{,}2} \cdot 100 = 70\%$.

Пример 2. При действии на смесь карбида кальция и карбоната кальция избытком соляной кислоты образовалась смесь газов с относительной плотностью по озону 0,8042. Какую массу этаналя можно получить из 108,375 г этой смеси?

Решение:

1. Запишем уравнения реакций карбида и карбоната кальция с HCl:

$$CaC_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + C_2H_2\uparrow$$

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

2. Рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси:

$$M_{\text{ср.}}(\text{газ. см.}) = D_{\text{озон}}(\text{газ. см.}) \cdot M(O_3) = 0{,}8042 \cdot 48 = 38{,}6 \text{ г/моль}.$$

3. Определим количество вещества газовой смеси:

$$n(\text{газ. см.}) = \frac{m(\text{газ. см.})}{M_{\text{ср.}}(\text{газ. см.})} = \frac{108{,}375}{38{,}6} = 2{,}81 \text{ моль}.$$

4. Пусть количество вещества ацетилена в газовой смеси равно x моль, тогда количество вещества углекислого газа будет равно $(2{,}81 - x)$ моль.
5. Выразим массу газовой смеси через x и найдем $n(C_2H_2)$:
   $26x + 44 \cdot (2{,}81 - x) = 108{,}375; \quad x = 0{,}85$ моль.
6. Согласно уравнению реакции гидратации ацетилена

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{Hg^{2+}} CH_3{-}C\overset{O}{\underset{H}{<}}$$

   из 0,85 моль ацетилена можно получить 0,85 моль ацетальдегида, следовательно:
   $\boldsymbol{m(CH_3CHO)} = 0{,}85 \cdot 44 = 37{,}4$ г.

Пример 3. Рассчитайте массу ацетата аммония, который образуется при обработке 110 г 20%-го водного раствора ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра.

Решение:

1. Запишем уравнение реакции:

$$CH_3{-}C\overset{O}{\underset{H}{<}} + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag{\downarrow} + 3NH_3 + H_2O$$

2. Определим массу ацетальдегида в растворе:
   $m(CH_3CHO) = \omega \cdot m(\text{раствора}) = 0{,}2 \cdot 110 = 22$ г.
3. Определим количество вещества ацетальдегида:
   $n(CH_3CHO) = \dfrac{m(CH_3CHO)}{M(CH_3CHO)} = \dfrac{22}{44} = 0{,}5$ моль.
4. Согласно уравнению реакции, из 0,5 моль ацетальдегида образуется 0,5 моль ацетата аммония, следовательно:
   $\boldsymbol{m(CH_3COONH_4)} = n \cdot M = 0{,}5 \cdot 77 = 38{,}5$ г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
   а) 2,2-диэтилбутаналь; б) 2,2,3-триметилпентаналь;
   в) пентанон-2; г) 4-метилгексанон-2;
   д) бутен-3-аль; е) пентин-4-он-2.
2. Напишите структурные формулы альдегидов, образующихся при окислении:
   а) пропилового спирта; б) бутилового спирта;
   в) амилового спирта.
3. Напишите уравнения реакций гидрирования:
   а) этаналя; б) формальдегида;
   в) масляного альдегида; г) ацетона.
4. Напишите уравнения реакций окисления оксидом меди:
   а) пропанола-1; б) пропанола-2; в) метанола; г) этанола.
5. Предложите спирты для получения следующих карбонильных соединений:
   а) метилпропаналь; б) 4-метилгексанон-2; в) пропеналь.
   Напишите уравнения соответствующих реакций окисления.

6. Какая реакция позволяет идентифицировать альдегид: с водой, этиловым спиртом или аммиачным раствором оксида серебра? Поясните ответ написанием соответствующего уравнения.
7. Конечным продуктом превращения

$$C_2H_5OH \xrightarrow{t^\circ,\ H_2SO_4} A \xrightarrow{HBr} Б \xrightarrow{NaOH\ (водн.\ р\text{-}р)} В \xrightarrow{CuO} Г$$

является альдегид, первичный спирт или кетон? Приведите все уравнения химических реакций.
8. Напишите формулы изомеров карбонильных соединений, отвечающих составу C_4H_8O. Какие из них реагируют с аммиачным раствором оксида серебра? Напишите уравнения соответствующих реакций.
9. Напишите уравнение реакции хлорирования бутаналя в безводной среде.
10. Напишите уравнение реакции формальдегида с фенолом.
11. Напишите уравнение реакции гидратации метаналя.
12. Определите, какие два вещества и при каких условиях вступают в реакцию, если в результате образовались следующие соединения (продукты реакции указаны без коэффициентов):

а) бензальдегид, NaCl и H_2O б) фенол и ацетон
в) пентанон-2, медь и вода г) $H{-}CH(OH)_2$
д) $CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CHO$ е) $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}NH + H_2O$
ж) $CH_3{-}CH_2{-}CH(OCH_3)_2$ з) $CH_3{-}CH(OH){-}C{\equiv}N$

Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
13. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения. Укажите необходимые реактивы, условия и назовите все вещества.

а) карбонат кальция → карбид кальция → ацетилен → ацетальдегид
б) CH_3CHO → этанол → бромэтан → этилен → CH_3CHO → → уксусная кислота
в) $CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{HBr} A \xrightarrow{KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} Б \xrightarrow{Cl_2} В \xrightarrow{2KOH\ (спирт.\ р\text{-}р)} \to Г \xrightarrow[H_2O,\ Hg^{2+}]{} Д$
г) $CH_3COONa \xrightarrow[NaOH]{t^\circ} A \xrightarrow{t^\circ} Б \xrightarrow[t^\circ]{C\ акт.} В \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} Г \xrightarrow[h\nu]{2Br_2} Д \xrightarrow{2KOH\ (водн.\ р\text{-}р)} Е$

14. Составьте уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения. Укажите необходимые реактивы, условия и назовите все вещества.

а) $Ca \to X_1 \to X_2 \to$ этаналь $\xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} X_3 \xrightarrow{NaOH} X_4$
б) $CH_3CHO \xrightarrow{H_2,\ t^\circ,\ Ni} X_1 \xrightarrow{HBr} X_2 \to$ этилен $\to CH_3CHO \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} X_3$
в) метоксид калия $\xrightarrow{H_2O} X_1 \to$ бромметан $\xrightarrow{Na} X_2 \xrightarrow{t^\circ,\ кат.} X_3 \xrightarrow{O_2,\ Pd^{2+}}$ этаналь
г) этанол $\xrightarrow[реакция\ Лебедева]{t^\circ,\ Al_2O_3,\ ZnO} X_1 \xrightarrow[Ni,\ t^\circ]{H_2\ (изб.)} X_2 \xrightarrow{O_2,\ кат.} X_3 \xrightarrow{Ca(OH)_2} \to X_4 \xrightarrow{плавление}$ ацетон

15. Вещество, в состав молекулы которого входят три атома углерода, восемь атомов водорода и один атом кислорода, при окислении оксидом меди(II) превращается в соединение, которое при взаимодействии с избытком аммиачного раствора оксида серебра выделяет 21,6 г осад-

ка. Какой из трех изомеров исходного соединения был взят? Какова его масса? Все процессы протекают с количественным выходом.
Ответ. Пропанол-1; 6 г.

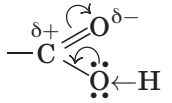
16. Определите массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, необходимую для двухстадийного синтеза такого количества этаналя, чтобы из него можно было получить 200 г 20%-го водного раствора. Выход продукта на каждой стадии составляет 80%.
Ответ. 113,6 г.
17. Дигалогенопроизводное насыщенного углеводорода, в котором отношение массовых долей хлора и углерода (как элементов) равно 1,479, обработали избытком водного раствора щелочи при нагревании. Образовавшееся при этом соединение прореагировало с аммиачным раствором оксида серебра с образованием осадка. Определите молекулярную формулу исходного дигалогенопроизводного, напишите возможные структурные формулы изомеров исходного соединения, отвечающие условиям задачи. Для одного из изомеров напишите уравнения упомянутых реакций.
Ответ. $C_3H_7CHCl_2$.
18. Органическое соединение с насыщенным углеводородным радикалом окислили при нагревании гидроксидом меди(II). При взаимодействии продукта реакции с хлором в присутствии красного фосфора было получено моногалогенопроизводное, в котором отношение массовых долей углерода и хлора как элементов равно 1,3521. Определите молекулярную формулу исходного соединения, напишите возможные структурные формулы его изомеров, относящихся к тому же классу органических соединений; для одного из изомеров напишите уравнения соответствующих реакций.
Ответ. C_3H_7COH.
19. При окислении 4,6 г этанола оксидом меди(II) получили 3,6 г альдегида. Определите выход продукта реакции.
Ответ. 81,8%.
20. При восстановлении водородом уксусного альдегида массой 52,8 г получили 41,4 г этанола. Определите выход спирта.
Ответ. 75%.
21. Рассчитайте объем раствора формальдегида с массовой долей HCHO 40% и плотностью 1,1 г/мл, который можно получить при окислении 200 мл метилового спирта ($\rho = 0{,}8$ г/мл), если выход реакции составляет 60%.
Ответ. 204,5 мл.
22. Вычислите массу ацетата аммония, образующегося при обработке 150 г 20%-го водного раствора ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра при нагревании.
Ответ. 52,5 г.
23. При окислении 8,6 г предельного альдегида аммиачным раствором оксида серебра выделилось 21,6 г серебра. Рассчитайте молярную массу альдегида. Напишите структурные формулы всех возможных исходных изомерных альдегидов и назовите их.
Ответ. $C_5H_{10}O$.
24. Неизвестное вещество состоит из 24,24% углерода, 4,04% водорода и 71,72% хлора (по массе). При его обработке водным раствором щелочи образуется кислородсодержащее соединение, которое дает реакцию серебряного зеркала. Установите исходное соединение.
Ответ. 1,1-Дихлорэтан.

25. Определите массы веществ в смеси, образовавшейся при окислении пропанола оксидом меди(II), если известно, что выход реакции составил 60%. При взаимодействии полученной смеси с избытком $[Ag(NH_3)_2]OH$ образовалось 64,8 г осадка.
Ответ. $m(C_3H_6O) = 17{,}4$ г, $m(C_3H_7OH) = 12{,}0$ г.
26. При сжигании смеси этана и метаналя в избытке кислорода образовалось 11 г углекислого газа. При пропускании такого же количества смеси газов через избыток $[Ag(NH_3)_2]OH$ образовалось 21,6 г осадка. Определите состав исходной смеси газов в объемных долях.
Ответ. $\varphi(C_2H_6) = 66{,}67\%$, $\varphi(HCOH) = 33{,}33\%$.
27. Смесь пропана и метаналя с относительной плотностью по водороду 20,25 пропустили через избыток аммиачного раствора оксида серебра, при этом метаналь полностью прореагировал и выделилось 32,4 г серебра. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_3H_8) = 81{,}48\%$; $\omega(CH_2O) = 18{,}52\%$.
28. При обработке смеси метаналя и этаналя избытком аммиачного раствора оксида серебра выпало 43,2 г осадка, а при сжигании смеси альдегидов такой же массы образовалось 2,88 г воды. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(CH_2O) = 57{,}7\%$; $\omega(C_2H_4O) = 42{,}3\%$.
29. Водный раствор, содержащий 7,4 г смеси метаналя и этаналя, обработали избытком натрия, при этом выделилось 56 л (н. у.) водорода. При обработке исходного раствора той же массы избытком аммиачного раствора оксида серебра выделилось 64,8 г серебра. Рассчитайте массовые доли альдегидов в водном растворе.
Ответ. $\omega(CH_2O) = 3{,}08\%$; $\omega(C_2H_4O) = 4{,}52\%$.
30. Какой объем кислорода необходимо затратить для окисления метанола над медным катализатором, чтобы получить 1 кг 40%-го формалина?
Ответ. 149,33 л.
31. Смесь общей массой 21 г, состоящая из насыщенного спирта (17,14 масс. %) и альдегида с предельным углеводородным радикалом (82,86 масс. %), может прореагировать с аммиачным раствором оксида серебра, полученным из 102 г нитрата серебра. Напишите структурные формулы спирта и альдегида, учитывая, что они содержат одинаковое число атомов углерода в молекуле и могут быть получены один из другого.
Ответ. Пропанол-1 и пропаналь.
32. Некоторое органическое соединение массой 11,6 г в реакции с гидроксидом меди(II) при нагревании дает 28,8 г осадка оксида меди(I). Известно, что это соединение вступает в реакции присоединения с гидросульфитом натрия и этанолом. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного соединения и уравнение его реакции с гидросульфитом натрия.
Ответ. Пропаналь.
33. Установите молекулярную и структурную формулы органического вещества с массовым составом 62,1% углерода и 27,6% кислорода, если известно, что это вещество может быть получено в результате термического разложения кальциевой соли соответствующей карбоновой кислоты. Напишите уравнение этой реакции.
Ответ. C_3H_6O; пропанон.

Глава 35

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

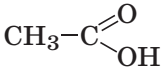
Карбоновые кислоты — соединения, содержащие в молекуле одну или несколько карбоксильных групп. Атом углерода карбоксильной группы находится в sp^2-гибридизации. Он образует три σ-связи, располагающиеся в одной плоскости под углом ~120° друг к другу, и одну π-связь с атомом кислорода. Более электроотрицательный атом кислорода притягивает к себе электронную пару π-связи. В результате этого на карбонильном атоме кислорода карбоксильной группы создается частичный отрицательный заряд δ^-, а на атоме углерода возникает частичный положительный заряд δ^+, который существенно ниже, чем в альдегидах и кетонах. Связь O–H сильно поляризована вследствие p,π-сопряжения одной из неподеленных пар атома кислорода гидроксильной группы с электронами π-связи:



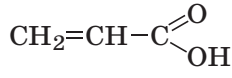
карбоксильная группа

Карбоновые кислоты классифицируют:

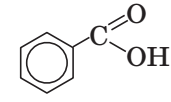
1) по природе радикала (насыщенные $C_nH_{2n+1}COOH$, ненасыщенные, ароматические);



уксусная кислота

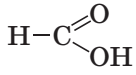


акриловая кислота

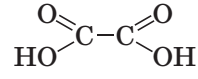


бензойная кислота

2) по числу карбоксильных групп (одноосновные, двухосновные, и т. д.).



муравьиная кислота



щавелевая кислота

Названия карбоновых кислот производят от названия соответствующего углеводорода с добавлением окончания «-овая кислота». Нумерацию атомов углерода начинают с углерода карбоксильной группы. Для первых членов этого гомологического ряда обычно употребляют тривиальные (исторические) названия:

CH_3CH_2COOH — пропионовая (пропановая) кислота

Начиная с четвертого члена ряда, возможна изомерия углеродного скелета:

$CH_3(CH_2)_2COOH$ — масляная (бутановая) кислота

— 2-метилпропановая (изомасляная) кислота

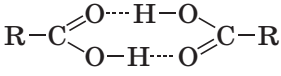
$CH_3(CH_2)_3COOH$ — валериановая (пентановая) кислота

$CH_3(CH_2)_4COOH$ — капроновая (гексановая) кислота

По межклассовой изомерии карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам.

Первые три члена гомологического ряда насыщенных карбоновых кислот — жидкости, имеющие резкий запах, неограниченно растворимые в воде. Следующие жидкие гомологи, начиная с масляной кислоты, также обладают резким неприятным запахом, но в воде плохо растворимы. Высшие кислоты, с числом атомов углерода 10 и более, представляют собой твердые вещества, нерастворимые в воде.

Температуры кипения карбоновых кислот существенно выше температур кипения соответствующих альдегидов и спиртов из-за прочных межмолекулярных водородных связей. Низшие карбоновые кислоты ассоциированы даже в газообразном состоянии:

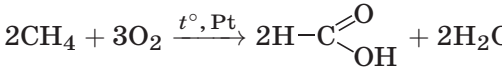


35.1. Получение карбоновых кислот

1. Окисление различных органических соединений.

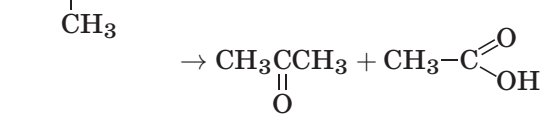
а) Окисление алканов и циклоалканов:

$$2C_4H_{10} + 5O_2 \rightarrow 4CH_3COOH + 2H_2O$$



б) Окисление алкенов:

$$CH_3CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3COOH + CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$



в) Окисление алкинов:

$$5CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 10CH_3COOH + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$$

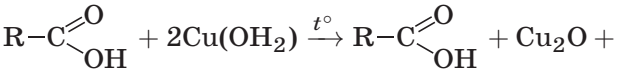
г) Окисление гомологов бензола:

$$5C_6H_5CH_3 + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5C_6H_5COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$

д) Окисление спиртов:

$$5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

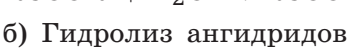
е) Окисление альдегидов:



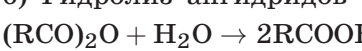
2. Гидролиз производных карбоновых кислот.

а) Гидролиз сложных эфиров:

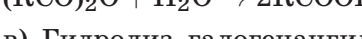
б) Гидролиз ангидридов кислот:



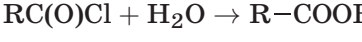
в) Гидролиз галогенангидридов кислот:



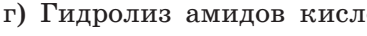
г) Гидролиз амидов кислот:



д) Щелочной гидролиз геминальных тригалогенопроизводных:

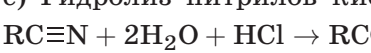


е) Гидролиз нитрилов кислот:



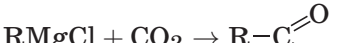
3. Карбоксилирование магнийорганических соединений:

4. Карбонилирование спиртов:



В качестве катализатора используют $[Rh(CO_2)I_2]$.

Карбонилирование метанола является одним из промышленных способов получения уксусной кислоты:



5. Гидрокарбонилирование алкенов.

Реакция проходит под давлением и в присутствии катализаторов.

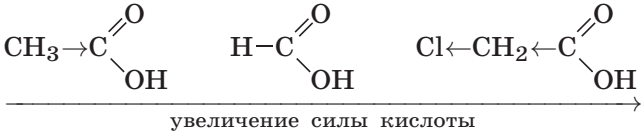
35.2. Химические свойства карбоновых кислот

1. ***Обратимая диссоциация*** растворимых кислот в воде:

Благодаря наличию в воде иона H^+ растворы имеют кислый вкус, способны изменять окраску индикаторов и проводить электрический ток.

Карбоновые кислоты — слабые электролиты. Сила карбоновых кислот зависит от характера органического радикала, связанного с карбоксильной группой. Электроноакцепторные заместители

в радикале усиливают кислотные свойства, электронодонорные — уменьшают.



2. ***Взаимодействие с активными металлами, основными оксидами, основаниями и солями более слабых кислот.*** Таким образом, карбоновые кислоты (особенно растворимые в воде) обладают всеми свойствами неорганических кислот.

а) Вступают в реакцию с металлами с образованием солей:

$2CH_3COOH + Zn \rightarrow (CH_3COO)_2Zn + H_2\uparrow$

б) С оксидами металлов:

$2CH_3COOH + CuO \rightarrow (CH_3COO)_2Cu + H_2O$

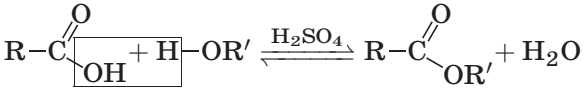
в) С основаниями:

$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$

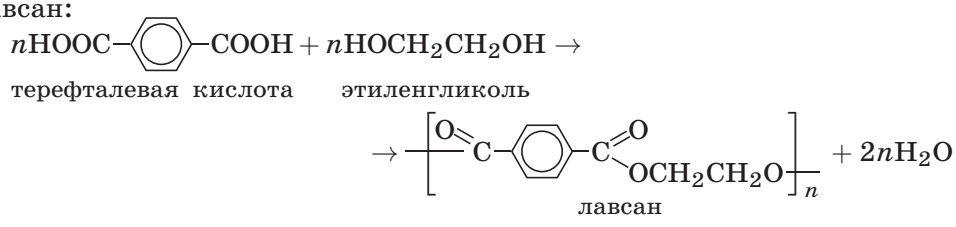
г) С солями более слабых кислот:

$CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$

3. ***Взаимодействие со спиртами*** с образованием сложных эфиров (реакция этерификации):



Полиэтерификацией (поликонденсацией) терефталевой кислоты с этиленгликолем получают синтетическое полиэфирное волокно — лавсан:



4. ***Образование галогенангидридов кислот*:**

$CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow CH_3C(O)Cl + POCl_3 + HCl$

$CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3C(O)Cl + SO_2 + HCl$

5. ***Образование амидов кислот*:**

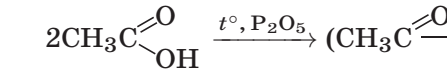
а) $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4$

б) $CH_3COONH_4 \xrightarrow{t^\circ} CH_3C(O)NH_2 + H_2O$

При взаимодействии с первичными или вторичными аминами в тех же условиях образуются замещенные амиды:

$CH_3COOH + C_2H_5NH_2 \rightarrow CH_3CONC_2H_5 + H_2O$

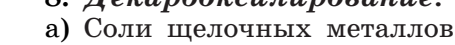
6. ***Межмолекулярная дегидратация с образованием ангидридов кислот*:**



7. ***Галогенирование в α-положение*:**

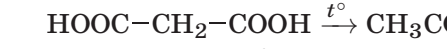
8. ***Декарбоксилирование.***

а) Соли щелочных металлов сплавляются со щелочами:



б) Легко отщепляют CO_2 при нагревании карбоновые кислоты, в которых рядом с карбоксильной группой находятся электроноакцепторные группы, например:

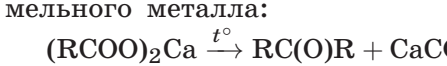
в) Кальциевые или бариевые соли карбоновых кислот при нагревании разлагаются с образованием кетона и карбоната щелочноземельного металла:



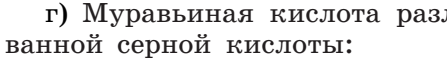
г) Муравьиная кислота разлагается в присутствии концентрированной серной кислоты:

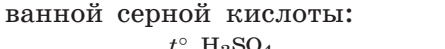
9. ***Окисление.***

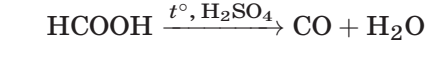
Из насыщенных монокарбоновых кислот легко окисляется только муравьиная кислота, поскольку она является альдегидокислотой. Для нее характерна реакция серебряного зеркала:



10. ***Восстановление кислот до спиртов*:**

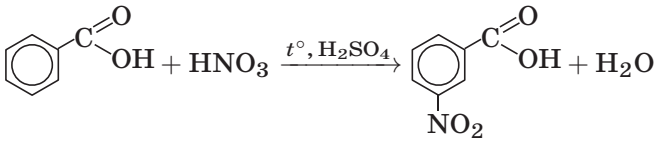






В препаративных целях вместо кислот часто используют сложные эфиры. Восстановление в этих условиях хлорангидридов приводит к образованию альдегидов.

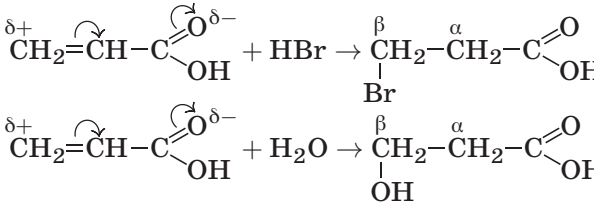
11. ***Реакции замещения в ароматическом ядре*** бензойной кислоты протекают в *мета*-положение:



12. ***Реакции ненасыщенных кислот.***

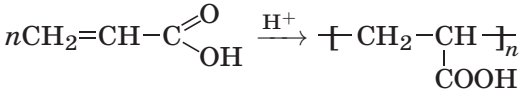
а) Присоединение по двойной углерод-углеродной связи.

- Гидрирование:
  $CH_2{=}CHCOOH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH$
- Галогенирование:
  $CH_2{=}CHCOOH + Br_2 \rightarrow BrCH_2CHBrCOOH$
- Гидрогалогенирование и гидратация акриловой кислоты проходят против правила Марковникова из-за смещения электронной плотности двойной связи под действием карбоксильной группы:



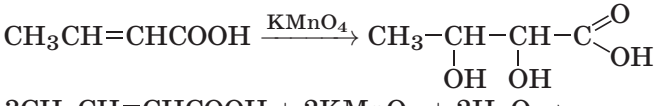
Для гомологов акриловой кислоты эти реакции идут аналогично, с образованием β-замещенных карбоновых кислот.

б) Полимеризация:



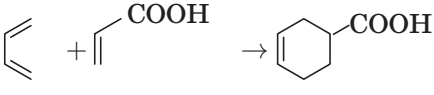
полиакриловая кислота

в) Мягкое окисление двойной связи водным раствором перманганата калия:



$$3CH_3CH{=}CHCOOH + 2KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3CH(OH){-}CH(OH)COOK + CH_3CH(OH){-}CH(OH)COOH + 2MnO_2$$

г) Циклоприсоединение к диенам:



Пример решения задачи

Пример. При электролизе водного раствора соли некоторой насыщенной карбоновой кислоты на аноде выделилась газовая смесь с относительной плотностью по воздуху 1,356. Определите, раствор какой соли подвергали электролизу.

Решение:

1. При электролизе водных растворов солей карбоновых кислот на аноде протекает окисление карбоксилат-иона.

   Анод: $\underset{2x}{2C_nH_{2n+1}COO^-} - 2e^- \rightarrow \underset{x}{C_nH_{2n+1}-C_nH_{2n+1}}\uparrow + \underset{2x}{2CO_2}\uparrow$

2. Пусть электролизу подверглось $2x$ моль соли. Тогда в соответствии с уравнением в газовой смеси находится x моль алкана и $2x$ моль углекислого газа.

   Объемная доля алкана в смеси: $\varphi(\text{алкана}) = \frac{1}{3} = 0{,}333$.

   Объемная доля углекислого газа: $\varphi(CO_2) = \frac{2}{3} = 0{,}667$.

3. Определим среднюю молярную массу газовой смеси:

   $M_{\text{ср.}}(\text{смеси}) = 29 \cdot 1{,}356 = 39{,}324$ г/моль.

4. Составим и решим уравнение для нахождения молярной массы алкана:

   $39{,}324 = M(\text{алкана}) \cdot 0{,}333 + 44 \cdot 0{,}667$; $M(\text{алкана}) = 30$ г/моль.

5. Определим число углеродных атомов в алкане:

   $28n + 2 = 30$; $n = 1$.

   Следовательно, углеводородом является C_2H_6 (этан), а электролизу подвергали **соль уксусной кислоты**.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурные формулы кислот: а) диметилпропановой; б) 3-метил-бутановой; в) 4-метил-2-этилпентановой; г) 2,2,3-триметилбутановой; д) 3,5-диметил-4-этилгексановой.
2. Напишите структурные формулы всех изомерных кислот состава $C_5H_{10}O_2$. Назовите их.
3. Напишите структурные формулы всех изомерных ненасыщенных кислот состава $C_4H_6O_2$ и дикарбоновых кислот состава $C_5H_8O_4$. Назовите их.
4. Напишите структурные формулы следующих кислот: а) бензойной; б) 2,4,6-триметилбензойной; в) 1,2-бензолдикарбоновой (фталевой); г) 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой); д) 1,2,4-бензолтрикарбоновой.
5. Напишите структурные формулы всех изомерных монокарбоновых ароматических кислот состава $C_8H_8O_2$ и дикарбоновых кислот состава $C_8H_6O_4$. Назовите их.
6. Объясните порядок изменения кислотности в рядах.
   а) $HCOOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$
   б) $CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_3CCOOH$
   в) $CH_3CH_2COOH < BrCH_2CH_2COOH < CH_3CHBrCOOH$

7. Расположите соединения в ряд по увеличению кислотности.

   а) CCl_3COOH, $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$
   б) CH_3COOH, $BrCH_2COOH$, $ClCH_2COOH$

8. Определите возможность химической реакции между па́рами соединений:

   а) сульфат натрия и уксусная кислота;
   б) карбонат натрия и этановая кислота;
   в) ацетат магния и азотная кислота.

   Напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Напишите уравнения реакций акриловой кислоты со следующими соединениями: а) Na_2CO_3; б) C_2H_5OH; в) HBr; г) Br_2.

10. Предложите по два вещества X и Y (кроме кислорода), с которыми будут реагировать: а) молочная и муравьиная кислоты; б) акриловая и пропионовая кислоты; в) циклогексен и метакриловая кислота; г) фенол и бензойная кислота, а также два реагента, которые можно использовать для того, чтобы отличить X и Y друг от друга. Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения и аналитический эффект (изменение окраски, выделение газа и т. д.).

11. Назовите два исходных вещества, которые дают следующие продукты (*все* продукты реакции указаны без коэффициентов):

    а) $CH_3COOH + H_2O$ б) $C_2H_5COOH + HCl$
    в) C_2H_5COOH г) $C_2H_5COOH + NH_4Cl$
    д) пропан и карбонат натрия е) этиленгликоль и бутират натрия
    ж) ацетат калия, хлорид калия и вода з) $CH_3C(O)Cl + POCl_3 + HCl$
    и) $CH_3CHClCOOH + HCl$ к) этилакрилат и вода

    Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения.

12. Какое органическое соединение может вступать в реакцию и с магнием, и с гидроксидом натрия, и с этанолом. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

13. Какие соединения образуются при электролизе водного раствора пропионата натрия? Напишите уравнение химической реакции.

14. Как можно доказать присутствие муравьиной кислоты в уксусной кислоте?

15. Предложите реагенты, укажите условия проведения следующего синтеза:

    3-гидроксипропионовая кислота $\rightarrow X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow$ 3-гидроксипропановая кислота.

16. Предложите способ получения бензойной кислоты из метана без использования других органических веществ. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

17. Предложите реагенты, укажите условия проведения следующего синтеза:

    пропанол-1 $\rightarrow$ пропаналь $\rightarrow$ пропионовая кислота.

18. Предложите способ получения изопропилового эфира пропионовой кислоты из 1-хлорпропана, не используя других углеродсодержащих соединений.

19. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие цепочки превращений:

а) $C_2H_5OH \xrightarrow[t > 180\,^\circ C]{H_2SO_4} X_1 \xrightarrow[Pd^{2+}]{O_2} X_2 \xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]OH} CH_3COONH_4 \xrightarrow{HCl} \rightarrow X_3 \xrightarrow{P_2O_5} X_4$

б) $HCOOH \longrightarrow CO_2 \longrightarrow C_6H_5OH \longrightarrow C_6H_5ONa \longrightarrow X_1 \xrightarrow{HNO_3} X_2$

в) $CH_3COOH \rightarrow X_1 \xrightarrow{\text{электролиз}} C_2H_6 \xrightarrow{Cl_2,\, h\nu} X_2 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} X_3 \rightarrow \xrightarrow[t < 140\,^\circ C]{H_2SO_4\,(\text{конц.})} X_4$

г) $X_1 \xrightarrow[600\,^\circ C]{C\ \text{акт.}} C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} X_2 \xrightarrow[(2\ \text{моль})]{Br_2/h\nu} X_3 \xrightarrow[(\text{изб.})]{NaOH,\, H_2O} X_4 \xrightarrow{K_2Cr_2O_7,\, H^+} X_5$

д) $C_2H_5OH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} X_1 \xrightarrow{Ba(OH)_2} X_2 \xrightarrow{\text{плавление}} CH_3C(O)CH_3 \xrightarrow{HCN} \rightarrow X_3 \xrightarrow[t^\circ]{H_2O/H^+} X_4$

е) $CH_2{=}CH{-}COOH \xrightarrow{HCl} X_1 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} X_2 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} HOOCCH_2COOH \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \rightarrow X_3 \xrightarrow[\text{сплавление}]{NaOH} X_4$

Назовите все вещества X_i. Предложите для (б) реагенты и (или) условия.

20. Предложите способ разделения смеси, состоящей из бензола, фенола, этанола и этановой кислоты. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

21. Определите формулу насыщенной одноосновной кислоты, если объем углекислого газа, образующегося при ее сгорании, в 3 раза больше объема CO_2, выделяющегося при действии на такое же количество кислоты водного раствора гидрокарбоната натрия.
Ответ. $C_3H_6O_2$, пропановая кислота.

22. Насыщенную одноосновную органическую кислоту массой 3,7 г нейтрализовали водным раствором гидрокарбоната натрия. При пропускании выделившегося газа через избыток известковой воды получили 5 г осадка. Определите формулу кислоты и объем выделившегося газа (н. у.).
Ответ. $C_3H_6O_2$; $V(CO_2) = 1{,}12$ л.

23. При окислении 200 г водного раствора смеси формальдегида и муравьиной кислоты избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 64,8 г осадка, а на нейтрализацию такого же количества исходной смеси веществ потребовалось 36 мл 10%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}11$ г/мл). Определите массовые доли веществ в исходном растворе.
Ответ. $\omega(HCOH) = 0{,}015$, $\omega(HCOOH) = 0{,}023$.

24. Смесь феноксида и ацетата натрия общей массой 28 г может прореагировать с 104,3 мл раствора соляной кислоты с плотностью 1,05 г/мл и $\omega(HCl) = 10\%$. Определите объем углекислого газа, который может прореагировать в водном растворе с такой же смесью исходных веществ.
Ответ. 2,24 л.

25. Смесь пропилового спирта и насыщенной одноосновной органической кислоты, взятые в молярном соотношении 2 : 1, общей массой 58,2 г

обработали избытком цинковой пыли. Выделившийся при этом газ в присутствии платинового катализатора полностью прореагировал с 3,36 л (н. у.) бутадиена-1,3. В результате реакции образовалась смесь изомерных бутенов. Какая кислота содержалась в исходной смеси?

Ответ. Пропановая кислота.

26. Смесь бензойной кислоты и фенола обрабатывали бромной водой до полного обесцвечивания раствора. Для этого потребовалось 750 г бромной воды с массовой долей брома 3,2%. Затем смесь нейтрализовали 60 г 30%-го водного раствора гидроксида натрия. Определите состав исходной смеси в массовых долях.

Ответ. $\omega(C_6H_5OH) = 13{,}35\%$, $\omega(C_6H_5COOH) = 86{,}65\%$.

27. При окислении 40 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.

Ответ. $\omega(HCOOH) = 4{,}6\%$.

28. При сплавлении натриевой соли предельной одноосновной органической кислоты с гидроксидом натрия выделилось 11,2 л (н. у.) газообразного органического соединения, которое при нормальных условиях имеет плотность 1,965 г/л. Определите, какой газ выделился, и рассчитайте массу соли, вступившей в реакцию.

Ответ. C_3H_8; $m(C_3H_7COONa) = 55$ г.

29. При окислении 22 г первичного спирта было получено 25,5 г одноосновной насыщенной карбоновой кислоты с тем же числом углеродных атомов в молекуле, что и у исходного спирта. Предложите строение возможных продуктов реакции.

Ответ. $C_5H_{10}O_2$.

30. Водный раствор, содержащий 11,2 г пропионата калия, подвергли электролизу. Определите объем и массу углеводорода, выделившегося на аноде (выход — 70%).

Ответ. 0,784 л; 2,03 г.

31. При взаимодействии 11,1 г насыщенной одноосновной органической кислоты с избытком гидрокарбоната натрия выделилось 3,36 л (н. у.) углекислого газа. О какой органической кислоте идет речь?

Ответ. Пропановая кислота.

32. Какой объем 70%-й кислоты ($\rho = 1{,}07$ г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

Ответ. 160,2 мл.

33. Отношение массовых долей углерода и водорода (как элементов) в молекуле гомолога бензола равно 9,6. Установите молекулярную и структурную формулы этого соединения, если при его окислении раствором перманганата калия в кислой среде образуется одноосновная кислота. Напишите уравнение реакции.

Ответ. $C_6H_5C_2H_5$.

34. К 58,8 г 5%-го раствора пальмитата калия добавили 100 г 2%-го раствора серной кислоты. После отделения образовавшегося осадка к водному раствору добавили 5%-й раствор ($\rho = 1{,}05$ г/мл) гидрокарбоната натрия. Определите объем выделившегося газа (н. у.) и объем добавленного раствора соды.

Ответ. V(газа) = 672 мл, V(раствора соды) = 48 мл.

35. При обработке 10,6 г смеси насыщенной одноосновной кислоты и одноатомного насыщенного спирта (молярное соотношение веществ в смеси 1 : 1) избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 2,24 л CO_2 (н. у.). Определите формулы кислоты и спирта, если известно, что они содержат одинаковое число атомов углерода в молекуле.
Ответ. CH_3COOH и C_2H_5OH.

36. При сгорании 6,3 г органического вещества (относительная плотность по азоту составляет 3,214) выделилось 3,136 л (н. у.) углекислого газа и 1,26 мл воды. При исследовании химических свойств этого вещества установлено, что в его растворе лакмус окрашивается в красный цвет, а взаимодействие с этанолом в мольных соотношениях 1 : 2 и 1 : 1 приводит к различным продуктам. Напишите молекулярную и структурную формулы исходного органического вещества и уравнения реакций этого вещества с этанолом.
Ответ. Щавелевая кислота.

37. Массовые доли углерода, водорода и брома в соединении А составляют 12,76%, 2,13% и 85,11% соответственно. Относительная плотность по водороду паров соединения равна 94. Известно, что при обработке этого соединения водным раствором щелочи образуется вещество Б, которое реагирует с гидроксидом меди(II) при нагревании. На основании данных условия задачи установите молекулярную и структурную формулы исходного вещества и напишите уравнение реакции вещества Б с гидроксидом меди(II) при нагревании.
Ответ. 1,1-Дибромэтан.

38. Некоторое органическое вещество, взаимодействуя с гидроксидом калия, образует продукт, содержащий 28,57% кислорода. Это вещество может реагировать с метанолом, оксидом кальция и окрашивает лакмус в красный цвет. Установите молекулярную и структурную формулы исходного вещества и напишите уравнение его реакции с метанолом.
Ответ. Пропановая кислота.

Глава 36

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ЖИРЫ

Сложные эфиры — функциональные производные карбоновых кислот общей формулы $R-C(=O)-OR'$, где R' — органический радикал.

Названия сложных эфиров строятся из названия радикалов, образующих спирт, и названия карбоксилат-ионов. По заместительной номенклатуре к названию радикала спирта, входящего в состав эфира, присоединяется название углеводорода родоначальной структуры кислоты с добавлением суффикса «-оат». Например, $CH_3COOC_2H_5$ — этиловый эфир уксусной кислоты, или этилацетат (этилэтаноат).

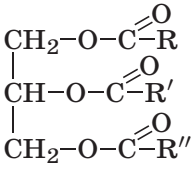
Структурная изомерия сложных эфиров связана с:

а) изомерией радикалов соответствующих кислот и спиртовых остатков;

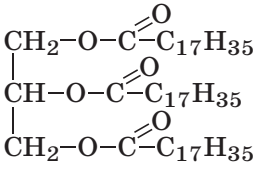
б) межклассовой изомерией — сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам с тем же числом атомов углерода в молекуле.

Сложные эфиры низших кислот и спиртов — жидкости с приятным фруктовым запахом, высших — твердые вещества без запаха. Сложные эфиры плохо растворимы или практически нерастворимы в воде, хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Жиры (триацилглицериды) — природные сложные эфиры глицерина и высших жирных монокарбоновых кислот с неразветвленной углеродной цепью, содержащей четное число углеродных атомов (6–24). Общая формула жиров:

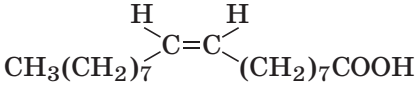


В состав жиров входят фрагменты насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот. ***Животные жиры*** содержат преимущественно остатки стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$), пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$) и некоторых других насыщенных кислот.

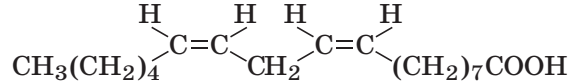


тристеарин (твердый жир)

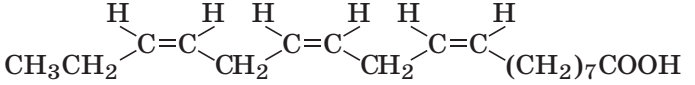
Растительные жиры (масла) в основном представляют собой жидкие смеси триацилглицеридов (исключение — кокосовое масло, пальмовое масло и некоторые другие), содержащих преимущественно остатки ненасыщенных карбоновых кислот — олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$), линолевой ($C_{17}H_{31}COOH$), линоленовой ($C_{17}H_{29}COOH$) и ряда других. Двойные связи в этих кислотах имеют *цис*-конфигурацию:



олеиновая кислота



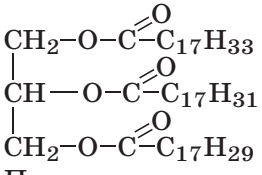
линолевая кислота



линоленовая кислота

Ближайшая к карбоксильной группе двойная связь обычно располагается между девятым и десятым атомами углерода, остальные (если они есть) отделены от нее и друг от друга метиленовой группой CH_2.

В состав молекул природных жиров обычно входят остатки различных кислот, например:

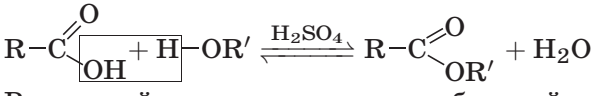


3-линоленоил-2-линолеоил-1-олеоилглицерин (жидкий жир)

При названии жира атомы углерода в глицерине нумеруют сверху вниз, а остатки кислот перечисляют в алфавитном порядке.

36.1. Получение сложных эфиров

1. Взаимодействие карбоновой кислоты со спиртом:



2. Взаимодействие ангидрида карбоновой кислоты со спиртом:

$$(CH_3CO)_2O + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + CH_3COOH$$

3. Взаимодействие хлорангидрида карбоновой кислоты со спиртом:

$$C_2H_5C(O)Cl + C_3H_7OH \rightarrow C_2H_5COOC_3H_7 + HCl$$

4. Взаимодействие хлорангидрида карбоновой кислоты с алкоксидами или феноксидами:

$$C_2H_5C(O)Cl + C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5COOC_2H_5 + NaCl$$

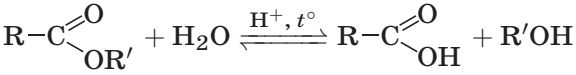
$$C_2H_5C(O)Cl + C_6H_5ONa \rightarrow C_2H_5COOC_6H_5 + NaCl$$

36.2. Химические свойства сложных эфиров и жиров

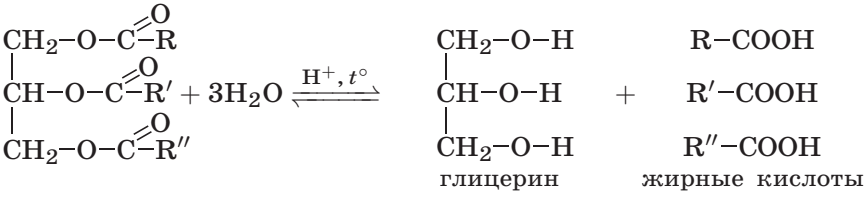
1. ***Гидролиз.***

Сложные эфиры гидролизуются в кислой и щелочной средах.

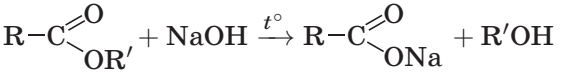
а) Кислотный гидролиз (обратимый). Эта реакция — обратная реакции этерификации:



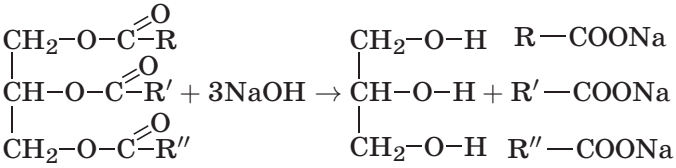
При кислотном гидролизе жиров получают глицерин и высшие карбоновые кислоты:



б) Щелочной гидролиз, или омыление (необратим):



При щелочном гидролизе жиров образуются глицерин и соли высших карбоновых кислот:



Соли высших карбоновых кислот называются *мы́лами* (натриевые соли — твердое мыло, калиевые — жидкое мыло).

2. ***Переэтерификация.***

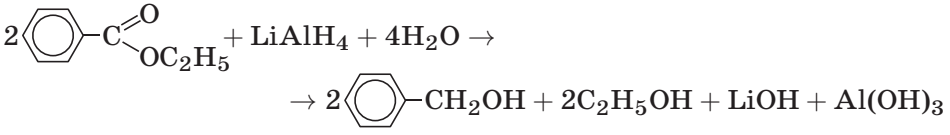
Взаимодействие сложного эфира со спиртом, при этом происходит замена одного спиртового остатка на другой:

3. ***Восстановление.***

При восстановлении сложных эфиров образуется два спирта:

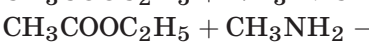
В качестве восстановителей широко используются натрий в кипящем спирте и алюмогидрид лития ($LiAlH_4$).

Схему можно проиллюстрировать уравнением



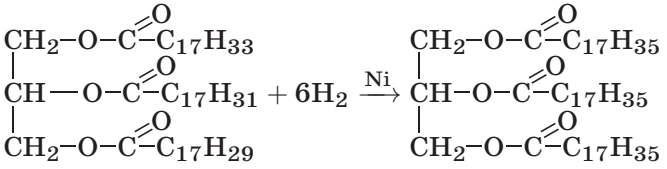
4. ***Образование амидов.***

При взаимодействии с аммиаком либо с первичными или вторичными аминами сложные эфиры превращаются в амиды кислот, вторым продуктом является спирт:

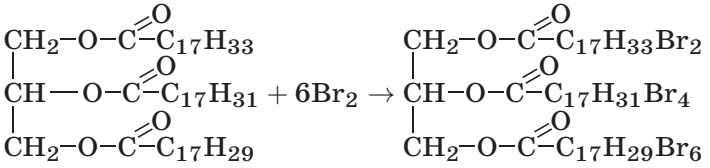


5. ***Реакции ненасыщенных жиров по кратным связям.***

а) Гидрогенизация (гидрирование) жиров; при гидрировании жидкие жиры превращаются в твердые:



б) Взаимодействие с галогенами (йодом или бромной водой):



Масса йода в граммах, которая может присоединиться к 100 г жира, называется *иодным числом* и служит характеристикой степени ненасыщенности жира.

Пример решения задачи

Пример. Некоторое количество смеси этилформиата (массовая доля — 85%) и воды обработали избытком натрия. При этом выделилось 4,48 л газа (н. у.). К такому же количеству исходной смеси добавили каплю серной кислоты и нагрели до установления равновесия, затем равновесную смесь охладили и также обработали натрием — выделилось 6,72 л газа (н. у.). Определите массовые доли веществ в равновесной смеси (реакцией натрия с серной кислотой пренебречь).

Решение:

1. В исходной смеси с натрием реагирует только вода. Напишем уравнение реакции:

   $H_2O + Na \to NaOH + 0{,}5H_2\uparrow$

   Определим количество вещества водорода:

   $n(H_2) = \frac{4{,}48}{22{,}4} = 0{,}2$ моль.

2. $n(H_2O)$ в исходной смеси $= 0{,}2 \cdot 2 = 0{,}4$ моль, масса воды в исходной смеси: $m(H_2O) = 0{,}4 \cdot 18 = 7{,}2$ г.
3. Определим массу исходной смеси:

   m(смеси) $= \frac{7{,}2}{0{,}15} = 48$ г, следовательно,

   m(эфира) $= 48 - 7{,}2 = 40{,}8$ г;

   n(эфира) в исходной смеси $= \frac{40{,}8}{74} = 0{,}55$ моль.

4. Уравнение реакции гидролиза сложного эфира:

   $$HCOOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows HCOOH + C_2H_5OH$$

Было:	0,55	0,4	0	0
Прореагировало:	x	x		
В равновесии:	$0{,}55-x$	$0{,}4-x$	x	x

5. С натрием в равновесной смеси реагирует три вещества:

$$\underset{0,4-x}{H_2O} + Na \to NaOH + \underset{0,2-0,5x}{0,5H_2\uparrow}$$

$$\underset{x}{HCOOH} + Na \to HCOONa + \underset{0,5x}{0,5H_2\uparrow}$$

$$\underset{x}{C_2H_5OH} + Na \to C_2H_5ONa + \underset{0,5x}{0,5H_2\uparrow}$$

Всего водорода выделилось: $0,2 - 0,5x + 0,5x + 0,5x = 0,2 + 0,5x$.

6. Найдем из условия задачи количество водорода, выделившегося из равновесной смеси:

$n(H_2) = \frac{6,72}{22,4} = 0,3$ моль;

$0,2 + 0,5x = 0,3$, отсюда $x = 0,2$ моль.

7. Количества веществ в равновесной смеси:

n(эфира) $= 0,55 - 0,2 = 0,35$ моль;

n(воды) $= 0,4 - 0,2 = 0,2$ моль;

n(кислоты) $= 0,2$ моль;

n(спирта) $= 0,2$ моль.

8. Массы веществ в равновесной смеси:

m(эфира) $= 0,35 \cdot 74 = 25,9$ г; m(воды) $= 18 \cdot 0,2 = 3,6$ г;

m(кислоты) $= 46 \cdot 0,2 = 9,2$ г; m(спирта) $= 46 \cdot 0,2 = 9,2$ г.

9. Массовые доли веществ в равновесной смеси:

ω**(эфира)** $= \frac{25,9}{48} = 0,5396$ (53,96%); ω**(воды)** $= \frac{3,6}{48} = 0,075$ (7,5%);

ω**(кислоты)** $= \omega$**(спирта)** $= \frac{9,2}{48} = 0,1917$ (19,17%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения реакций получения следующих сложных эфиров: а) метилформиат; б) пропилбутаноат; в) этилпальмитат; г) бутилстеарат.
2. Напишите структурные формулы и назовите сложные эфиры, образованные глицерином:
   а) с пальмитиновой, стеариновой и масляной кислотами;
   б) с олеиновой, линолевой и линоленовой кислотами.
3. Напишите уравнения реакций гидролиза этилформиата в кислой и щелочной средах.
4. Напишите уравнения реакций восстановления водородом:
   а) метилпропионата; б) этилацетата.
5. Напишите возможную формулу жира (триглицерида), образованного остатками стеариновой, масляной и линоленовой кислот. Назовите его и составьте уравнение реакции гидролиза этого жира в кислой и щелочной средах.
6. Напишите уравнение реакции гидрогенизации триолеата глицерина.
7. Предложите по два вещества X и Y (кроме кислорода), с которыми будут реагировать: а) бензойная кислота и этилбензоат; б) акриловая кислота и метилакрилат; в) триолеин и тристеарин, а также два реагента, которые можно использовать для идентификации X и Y.

Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение окраски, выделение газа и т. д.).

8. Предложите по два реагента, позволяющих различить следующие пары соединений:
   1) муравьиная кислота и этилацетат;
   2) этанол и этилацетат;
   3) 1-олеоилдистеароил глицерина и масляная кислота;
   4) метилолеат и этилпальмитат;
   5) триолеиноил глицерин и тристеароил глицерин.

   Напишите уравнения соответствующих реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение цвета раствора, выпадение осадка и т. д.).
9. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при добавлении в раствор фенола в пропилацетате избытка щелочи, последующем нагревании смеси и обработке ее бромоводородной кислотой до завершения всех процессов.
10. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при добавлении избытка бромной воды в смесь акриловой кислоты и жира, содержащего два остатка олеиновой кислоты и один остаток линолевой кислоты и последующей обработке полученной смеси избытком водного раствора щелочи при кипячении.
11. Предложите способ получения изопропилового эфира пропионовой кислоты из 1-хлорпропана, не используя других органических соединений.
12. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно осуществить цепочки следующих превращений. Укажите все реагенты, предложите условия и назовите продукты:
    а) $CH_2CH_2 \to CH_3CHO \to CH_3COOH \to CH_3COOC_2H_5 \to C_2H_5OH \to \to CH_2CH_2$
    б) $C_2H_2 \to C_2H_4 \to C_2H_5OH \to CH_3COOH \to CH_3COOCH_3$
    в) $C_3H_8 \to C_3H_6 \to C_3H_7Cl \to C_3H_7OH \to C_2H_5CHO \to C_2H_5COOH \to \to C_2H_4BrCOOH \to C_2H_4OHCOOH \to C_2H_4OHCOOC_3H_7$
    г) $CH_3COOK \to CH_3COOH \to$ этилацетат $\to$ ацетат натрия $\to A \to$ этин
    д) $CH_4 \xrightarrow{1500\,^\circ C} X_1 \to C_6H_6 \xrightarrow{CH_3Cl,\ AlCl_3} X_2 \xrightarrow{KMnO_4,\ H^+} X_3 \xrightarrow{C_2H_5OH,\ H^+} X_4$
    е) $C_2H_4 \xrightarrow{Br_2} X_1 \xrightarrow[\text{(изб.)}]{KOH\text{(спирт. р-р)},\ t^\circ} X_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} K_2C_2O_4 \xrightarrow{HCl} \to X_3 \xrightarrow[H^+]{C_2H_5OH\text{(изб.)}} X_4$
    ж) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CH_3Cl} X_1 \xrightarrow[h\nu]{Br_2\,(1\ \text{моль})} X_2 \xrightarrow{2NH_3} X_3 \to C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[H^+]{CH_3COOH} X_4$
13. Определите иодное число жира, содержащего остатки олеиновой, пальмитиновой и линоленовой кислот.
    Ответ. 119 г.
14. Органическое соединение содержит по массе 48,65% углерода, 8,11% водорода и 43,24% кислорода. Определите формулу вещества, если известно, что его молярная масса равна 74 г/моль. Составьте структурные формулы возможных изомеров этого соединения и назовите их.
    Ответ. $C_3H_6O_2$.

15. Предложите двухстадийную схему получения метилового эфира бензойной кислоты из толуола. Какое количество толуола потребуется для получения 13,6 г такого эфира, если выход каждой реакции равен 80%?
Ответ. 0,1563 моль.
16. Определите объем 25%-го раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл), который необходимо затратить на проведение гидролиза 15,4 г смеси, состоящей из этилацетата и метилпропионата.
Ответ. 31,87 мл.
17. К 8,9 г жира, образованного глицерином и стеариновой кислотой, добавили раствор, содержащий 22,4 г гидроксида калия и нагрели. К реакционной смеси добавили раствор хлорида магния с массовой долей соли 10% и плотностью 1,1 г/мл, при этом все вещества в реакционной смеси прореагировали полностью. Определите объем добавленного раствора соли, если реакция с гидроксидом калия прошла с выходом 100%.
Ответ. 172,2 мл.
18. После омыления сложного эфира глицерина, содержащего три остатка только одной насыщенной органической кислоты, была выделена соль, в которой отношение массовых долей натрия и водорода как элементов равно 4,6. Установите молекулярную формулу полученной соли, напишите структурную формулу исходного эфира и уравнение реакции его омыления.
Ответ. Пропионат натрия.
19. К 5,94 г полного эфира этиленгликоля, содержащего остатки только одной насыщенной высшей карбоновой кислоты, добавили 9,84 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей щелочи 20% и плотностью 1,22 г/мл. Смесь нагревали длительное время до прекращения химических реакций, после чего массовая доля щелочи в растворе уменьшилась на 11,08%. Составьте структурную формулу исходного соединения и напишите уравнение его реакции с водным раствором щелочи при нагревании.
Ответ. Дистеарат этиленгликоля.
20. При омылении эфира этиленгликоля, содержащего два различных остатка высших карбоновых кислот, имеющих по 18 атомов углерода, образовалось 6,2 г спирта. Количество брома, израсходованное на полное бромирование продуктов реакции, оказалось в 1,5 раза больше количества израсходованной щелочи. Составьте две возможные структурные формулы исходного эфира и напишите уравнение реакции омыления одного из этих эфиров.
Ответ. Сложный эфир этиленгликоля и олеиновой и стеариновой кислот.
21. При исчерпывающем гидролизе сложного эфира образовалась бензойная кислота, на нейтрализацию которой пошло 72,1 мл водного раствора гидроксида натрия ($\omega(NaOH) = 10\%$, $\rho = 1{,}11$ г/мл), и предельный одноатомный спирт, при сгорании которого образовалось 13,44 л газа (н. у.). В результате окисления этого спирта (без деструкции углеродного скелета) образуется вещество, вытесняющее CO_2 из водного раствора гидрокарбоната натрия. Установите структурную формулу исходного эфира и напишите уравнение реакции

его окисления подкисленным раствором перманганата калия при нагревании.

Ответ. Пропилбензоат.

22. В результате этерификации 29,8 г смеси уксусной и пропионовой кислот избытком метанола образовалось 5,4 г воды и 23,6 г смеси сложных эфиров. На нейтрализацию не вступивших в реакции уксусной и пропионовой кислот потребовалось 55 мл раствора гидроксида натрия с массовой долей 10% и плотностью 1,09 г/мл. Определите выход каждого из образовавшихся сложных эфиров.
Ответ. $\eta(CH_3COOCH_3) = 80\%$; $\eta(C_2H_5COOCH_3) = 50\%$.
23. При гидролизе 21,9 г сложного эфира этиленгликоля получено 18 г насыщенной одноосновной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 120 г 10%-го водного раствора гидроксида натрия. Установите формулу исходного сложного эфира. Выход реакции гидролиза — 100%.
Ответ. Диацетат этиленгликоля.
24. Какая масса сложного эфира $CH_3COOC_nH_{2n+1}$ получится из 13,8 г спирта и избытка уксусной кислоты, если при действии избытка натрия на 27,6 г этого спирта при 100%-м выходе выделяется 6,72 л (н. у.) водорода? Выход реакции этерификации составляет 50%.
Ответ. 13,2 г.
25. При нагревании 36,4 г смеси этанола и этановой кислоты в присутствии серной кислоты образовалось 22,62 г сложного эфира. Такую же массу исходной смеси сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток раствора гидроксида кальция, при этом образовалось 140 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях и выход реакции этерификации.
Ответ. $\omega(CH_3COOH) = 49{,}45\%$, $\omega(C_2H_5OH) = 50{,}55\%$; $\eta = 0{,}857$.
26. При нагревании смеси метанола и уксусной кислоты с несколькими каплями концентрированной серной кислоты образовалось 2,22 г сложного эфира. При обработке того же количества исходной смеси водным раствором гидрокарбоната натрия и пропускании образовавшегося газа в избыток раствора гидроксида бария выпало 11,82 г осадка. Определите состав исходной смеси веществ в массовых долях, если выход реакции этерификации составил 75%.
Ответ. $\omega(CH_3COOH) = 73{,}77\%$, $\omega(CH_3OH) = 26{,}23\%$.
27. К 58,8 г 5%-го раствора пальмитата калия добавили 100 г 2%-го раствора серной кислоты. После отделения образовавшегося осадка к водному раствору добавили 5%-й раствор ($\rho = 1{,}05$ г/мл) гидрокарбоната натрия. Определите объемы выделившегося газа (н. у.) и добавленного раствора соды.
Ответ. V(газа) = 672 мл, V(раствора соды) = 48 мл.
28. Определите массу глицерина, образующегося при омылении 331,5 г триолеина.
Ответ. 34,5 г.
29. При полном гидролизе 356 г жира, образованного одной карбоновой кислотой, образовалось 36,8 г глицерина. Определите формулу жира.
Ответ. Тристеарин.
30. На полное гидрирование жира, содержащего остатки олеиновой и линолевой кислот, израсходовано 28 л (н. у.) водорода. При омы-

лении исходного жира было получено 23 г глицерина. Определите массу исходного жира.
Ответ. 220 г.

31. Установите формулу жира, если известно, что на гидрирование этого жира, содержащего три остатка высших карбоновых кислот (олеиновой и стеариновой), расходуется 2,24 л водорода (н. у.), а в результате полного омыления жира можно получить 9,2 г глицерина. Напишите формулы изомеров исходного жира и определите молярное соотношение солей в растворе после омыления.
Ответ. $n(C_{17}H_{35}COONa) : n(C_{17}H_{33}COONa) = 2 : 1$.

32. Относительная плотность паров сложного эфира по гелию равна 22. При сгорании образовавшейся в результате гидролиза эфира кислоты образуется в три раза больше углекислого газа, чем при сгорании получившегося в ходе той же реакции спирта. Установите формулу этого эфира.
Ответ. $C_2H_5COOCH_3$.

33. Для омыления смеси этилацетата и метилпропионата потребовалось 120 г 20%-го раствора гидроксида калия. Определите массу исходной смеси эфиров.
Ответ. 15,3 г.

34. Жир массой 44,5 г, представляющий собой триглицерид одной предельной органической кислоты, нагрели с 70 мл 20%-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1{,}2$ г/мл). Для нейтрализации избытка щелочи потребовалось 22,5 мл 36,5%-й соляной кислоты ($\rho = 1{,}2$ г/мл). Установите возможную формулу жира.
Ответ. Тристеарин.

35. Для полного омыления 42,6 г растительного масла потребовалось 50 г 12%-го раствора гидроксида натрия. При последующей обработке раствора избытком бромной воды получена смесь тетрабромпроизводного и дибромпроизводного в молярном соотношении 2 : 1, причем массовая доля натрия в тетрабромпроизводном составляет 3,698%. Установите возможную формулу жира.
Ответ. 2 остатка линолевой кислоты и 1 остаток пальмитолеиновой.

Глава 37

УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

Углеводы — это полифункциональные биологически важные соединения, составляющие по массе основную часть органического вещества на Земле. Они служат источниками энергии в метаболических процессах, являясь, образно говоря, химическим «депо» энергии. В растениях эту роль играет крахмал, а в животных организмах резервным полисахаридом является гликоген, накапливаемый в печени и мышцах.

Углеводы служат строительным материалом для многих организмов. Так, например, стабилизирующим структурным компонентом клеточных стенок у растений является целлюлоза, у бактерий — муреин, у грибов — хитин. Помимо этого, фрагменты углеводов входят в состав молекул многих жизненно важных веществ: нуклеиновых кислот, некоторых коферментов и витаминов.

Основной принцип классификации углеводов основан на их возможности подвергаться гидролизу — разрушению молекул органического вещества при взаимодействии с водой. По отношению к гидролизу углеводы делят на простые — ***моносахариды***, не способные гидролизоваться, и сложные — ***олиго-*** и ***полисахариды***, способные к гидролизу.

Моносахариды — полигидроксикарбонильные соединения, в их молекуле имеется одна карбонильная группа и несколько гидроксильных групп. Для них характерно наличие неразветвленной углеродной цепи.

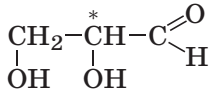
Классифицируют моносахариды с учетом двух признаков: природы карбонильной группы и длины углеродной цепи. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются *альдозами*, кетонную (обычно во втором положении) — *кетозами*.

В зависимости от длины углеродной цепи среди моносахаридов выделяют триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и т. д. Наиболее распространены в природе пентозы и гексозы.

37.1. Строение и стереоизомерия углеводов

Энантиомерия (оптическая изомерия) возникает в тех случаях, когда молекула вещества является *хиральной*, т. е. не совпадает со своим зеркальным отображением. Простейшим случаем хиральности является наличие в молекуле *асимметрического атома углерода* — атома, связанного с четырьмя различными заместителями.

В молекуле альдотриозы — глицеринового альдегида — имеется один такой атом (обозначен звездочкой):

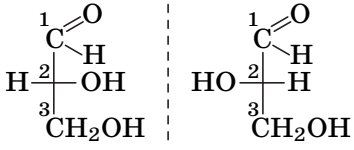


В изображенных в качестве примера изомерах глицеринового альдегида обычная черта обозначает связь, лежащую в плоскости листа; жирный клин — связь, выходящую вперед из плоскости листа; штриховой клин — связь, уходящую из плоскости листа назад:

Такие формулы называют ***стехиометрическими***.

Формулы Фишера представляют собой проекции стереохимических формул на плоскость листа. При этом углеродную цепь изображают таким образом, чтобы нумерация атомов углерода скелета молекулы шла сверху вниз. Наиболее окисленный атом углерода располагается вверху, асимметрический атом углерода не указывается (он находится на пересечении двух прямых), горизонтальные связи направлены в сторону наблюдателя, вертикальные уходят за плоскость чертежа (как это показано на стереохимических формулах справа).

Для того чтобы различать между собой такие стереоизомеры (энантиомеры или оптические антиподы), изомер с функциональной группой, расположенной справа, обозначают с префиксом «D-», а с функциональной группой слева — «L-».

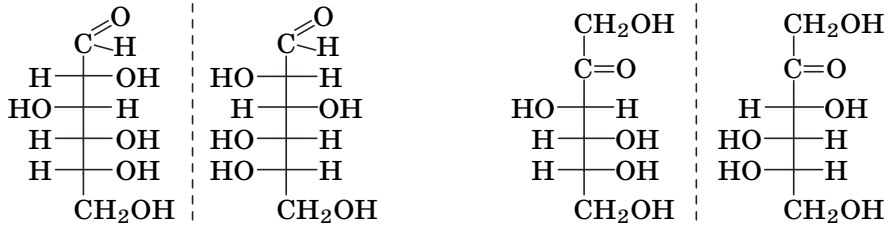


D-глицериновый альдегид | L-глицериновый альдегид

Появление каждого нового асимметрического атома углерода удваивает число стереоизомеров. Молекула с n асимметрическими атомами углерода может существовать в виде 2^n оптических изомеров. Большинство моносахаридов имеет несколько асимметрических атомов углерода, и поэтому у них много стереоизомеров.

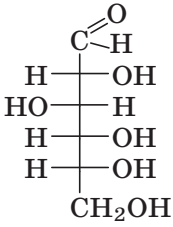
Отнесение их к D- или L-ряду проводится сравнением конфигурации последнего асимметрического атома углерода с D- или L-глицериновым альдегидом. Нумерация цепи в углеводах начинается с атома углерода карбонильной группы или с того атома углерода, к которому она находится ближе.

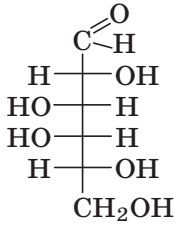
Примеры энантиомеров глюкозы и фруктозы ($C_6H_{12}O_6$):

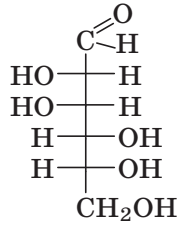


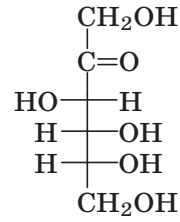
D-глюкоза | L-глюкоза | D-фруктоза | L-фруктоза

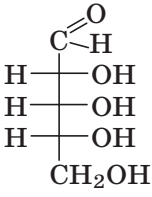
В природе преимущественно встречаются углеводы D-ряда. Пространственные изомеры, не являющиеся зеркальными отражениями друг друга, называются *диастереомерами*. Ниже показаны формулы наиболее важных моносахаридов.

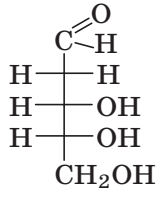

D-глюкоза

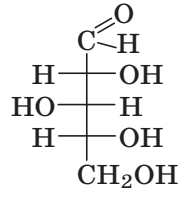

D-галактоза


D-манноза


D-фруктоза

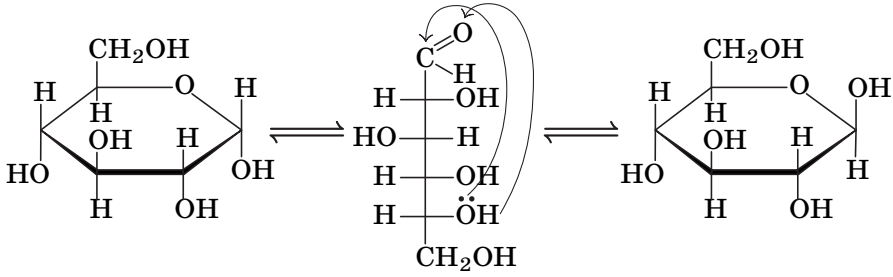

D-рибоза


D-дезоксирибоза


D-ксилоза

Моносахариды в кристаллическом состоянии существуют не в открытой (нециклической) форме, а в циклической (циклическом полуацетале), которая образуется за счет присоединения одной из гидроксильных групп к карбонильной группе. Образующийся при этом цикл может состоять из пяти (фуранозный цикл) или шести атомов (пиранозный цикл). Поскольку при замыкании цикла появляется новый асимметрический атом углерода, образуются две стереоизомерные циклические формы (α и β). Их изображают с помощью ***формул Хеуорса***. Возникающая при циклизации гидроксильная группа называется гликозидной, в α-изомере моносахарида D-ряда она расположена под циклом, в β-изомере — над циклом (для моносахаридов D-ряда).

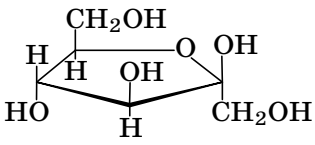
В растворе существует равновесие между нециклической формой и циклическими формами — *цикло-оксо-таутомерия* (кольчато-цепная таутомерия):


α-глюкоза,
α-D-глюкопираноза

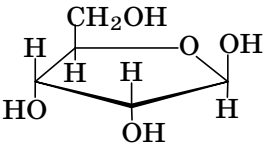
D-глюкоза,
нециклическая форма

β-глюкоза,
β-D-глюкопираноза

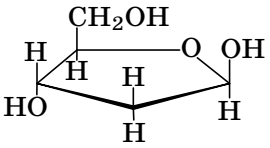
Ниже представлены циклические формы β-фруктозы, входящей в состав дисахарида сахарозы, а также β-рибозы ($C_5H_{10}O_5$) и β-дезоксирибозы ($C_5H_{10}O_4$), входящих в состав нуклеиновых кислот:



β-фруктоза,
β-D-фруктофураноза



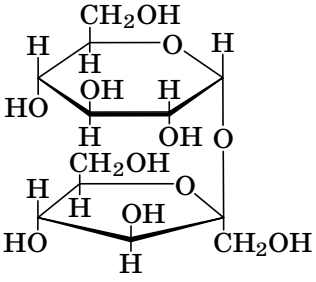
β-рибоза,
β-D-рибофураноза



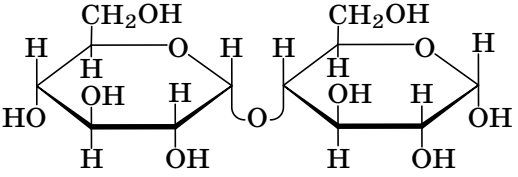
β-дезоксирибоза,
β-D-дезоксирибофураноза

Образование дисахаридов возможно:

1) за счет гликозидной группы одной молекулы и спиртовой группы другой, в результате чего образуется восстанавливающий дисахарид (например, мальтоза, лактоза, целлобиоза);
2) за счет гликозидных групп обеих молекул. В этом случае возникает невосстанавливающий дисахарид (например, сахароза).



сахароза



мальтоза

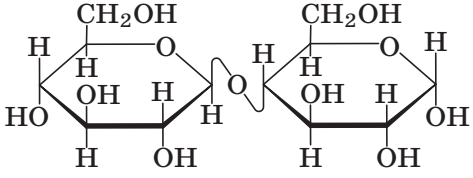
Наиболее важные дисахариды:

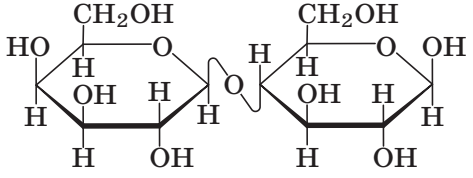
1) *сахароза* — свекловичный или тростниковый сахар ($C_{12}H_{22}O_{11}$), состоит из фрагментов α-глюкозы и β-фруктозы, связанных между собой связью, образовавшейся за счет взаимодействия гликозидных гидроксильных групп обеих молекул. Такая связь называется (1 → 2) или (2 → 1)-гликозидной;
2) *мальтоза* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) — солодовый сахар — продукт неполного гидролиза крахмала. Мальтоза образуется за счет реакции полуацетальной (гликозидной) группы первой молекулы α-глюкозы, с гидроксильной группой четвертого атома углерода второй молекулы. При этом гликозидный гидроксил второй молекулы может иметь как α-, так и β-конфигурацию, т. е. образуется и α-, и β-мальтоза. Таким образом в мальтозе остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны α-(1 → 4)-гликозидной связью;
3) *целлобиоза* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) — продукт неполного гидролиза целлюлозы. Отличие целлобиозы от мальтозы состоит в том, что гликозидная группа первой молекулы глюкозы находится в β-конфигурации и, так же как и в мальтозе, реагирует с гидроксильной группой четвертого углеродного атома второй молекулы.

Образующаяся при этом связь называется β-(1 → 4)-гликозидной связью. Гликозидный гидроксил дисахарида, как и в мальтозе, может быть как в α-, так и в β-конфигурации, т. е. образуются и α-, и β-целлобиоза.

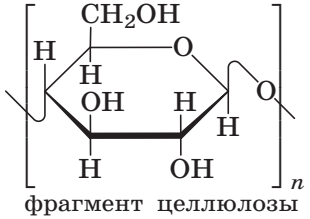
Таким образом, можно отметить, что отличие мальтозы от целлобиозы состоит в разном характере связывания между собой моносахаридных остатков;

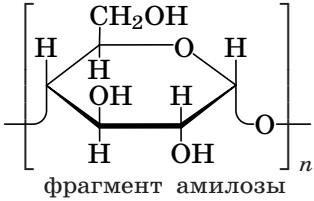
4) *лактоза* ($C_{12}H_{22}O_{11}$) — молочный сахар. Гликозидная группа молекулы галактозы находится в β-конфигурации и реагирует с гидроксильной группой четвертого углеродного атома молекулы глюкозы. При этом образуется β-(1 → 4)-гликозидная связь. Гликозидный гидроксил дисахарида, как и в предыдущих дисахаридах, может быть как в α-, так и в β-конфигурации, т. е. образуются и α-, и β-лактоза.


α-лактоза


β-лактоза

Большинство природных полисахаридов состоит из фрагментов D-глюкозы, соединенных друг с другом. Состав их можно выразить формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Наиболее важные из них — целлюлоза, состоящая из фрагментов β-глюкозы, а также крахмал и гликоген, состоящие из фрагментов α-глюкозы. *Крахмал* представляет собой смесь амилозы и амилопектина (разветвленный полисахарид). *Гликоген* (животный сахар) по своей структуре сходен с амилопектином.


фрагмент целлюлозы
(линейный полисахарид)


фрагмент амилозы
(линейный полисахарид)

Кроме того, важное биологическое значение имеют гетерополисахариды, состоящие из фрагментов различных моносахаридов: полисахариды кожной, хрящевой, соединительной ткани, гепарин.

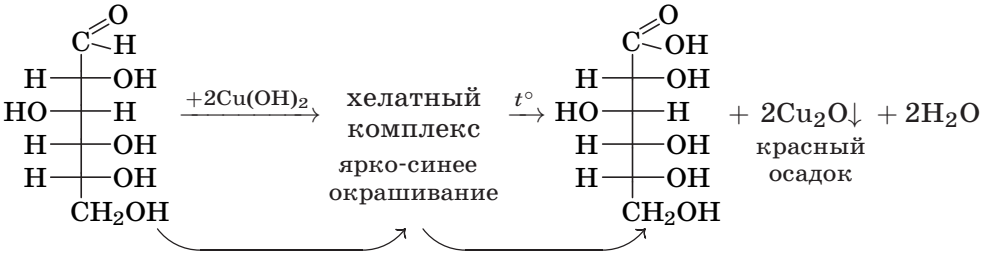
37.2. Химические свойства углеводов

Химические свойства углеводов обусловлены наличием гидроксильных групп, а свойства альдоз — наличием альдегидной группы.

1. ***Взаимодействие с гидроксидом меди.***

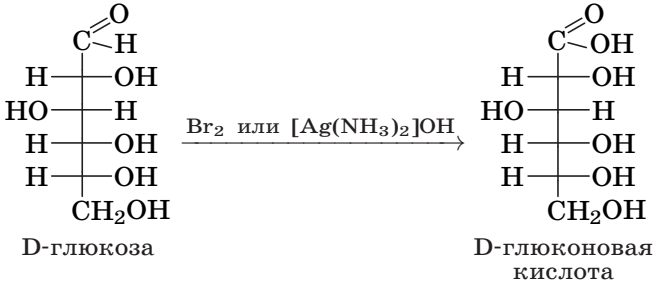
Большинство углеводов реагирует с гидроксидом меди в щелочной среде с образованием растворимых комплексных соединений интенсивного сине-фиолетового цвета.

Углеводы, содержащие в нециклической форме альдегидную группу, при нагревании этого комплексного соединения окисляются до соответствующих карбоновых кислот с образованием красного осадка оксида меди(I).



2. ***Окисление моносахаридов.***

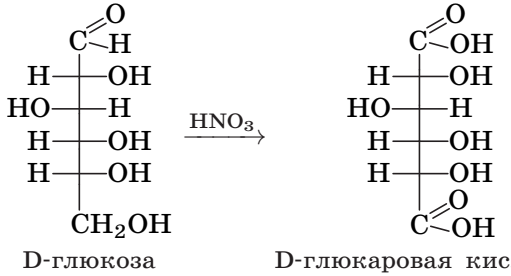
а) При окислении альдоз мягкими окислителями (аммиачный раствор оксида серебра или бромная вода) образуются соответствующие монокарбоновые (альдоновые или гликоновые) кислоты:



D-глюкоза — D-глюконовая кислота

Реакция серебряного зеркала — качественная реакция на моносахариды.

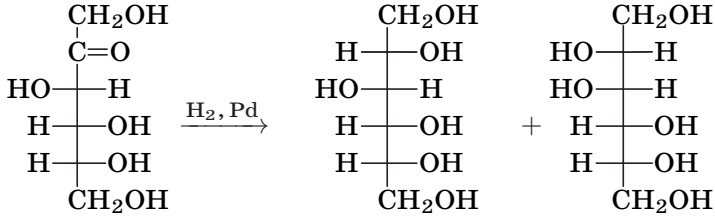
б) При действии более сильного окислителя (например, разбавленной азотной кислоты) вместе с альдегидной группой окисляется первичная гидроксильная группа, которая находится в конце цепи. При этом образуются гликаровые (альдаровые) кислоты:



D-глюкоза — D-глюкаровая кислота

3. ***Восстановление.***

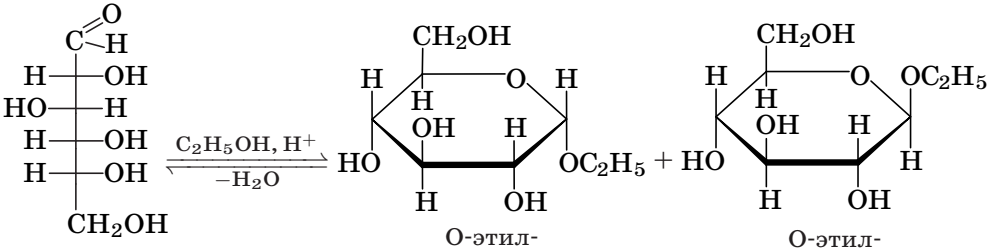
При восстановлении моносахаридов водородом в присутствии катализаторов гидрирования (никель или палладий) образуются многоатомные спирты — глициты (альдиты):



D-фруктоза D-глюцит (сорбит) D-маннит

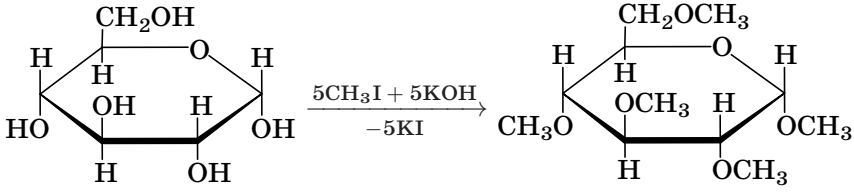
4. ***Алкилирование.***

При взаимодействии моносахаридов со спиртами в кислой среде образуются О-гликозиды (циклические ацетали):



D-глюкоза О-этил-α-D-глюкопиранозид О-этил-β-D-глюкопиранозид

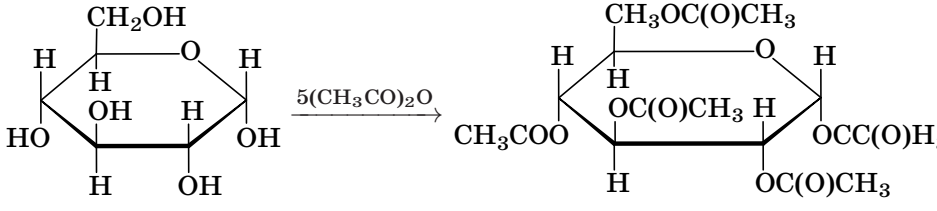
При взаимодействии углеводов с избытком галогеналканов в щелочной среде происходит образование простых эфиров по всем гидроксильным группам:



пентаметилглюкоза

5. ***Ацилирование.***

При взаимодействии углеводов с избытком уксусного ангидрида образуются сложные эфиры с участием всех гидроксильных групп:



пентаацетилглюкоза

Ацилированием целлюлозы получают вискозу (ацетатный шелк).

6. ***Брожение углеводов.***

Брожение — сложный биохимический процесс, происходящий с участием различных ферментов в анаэробных условиях.

а) Спиртовое (дрожжевое) брожение:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2\uparrow$$

б) Молочнокислое брожение:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow \underset{\text{молочная кислота}}{2CH_3CH(OH)COOH}$$

в) Маслянокислое брожение:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2CH_2COOH + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$$

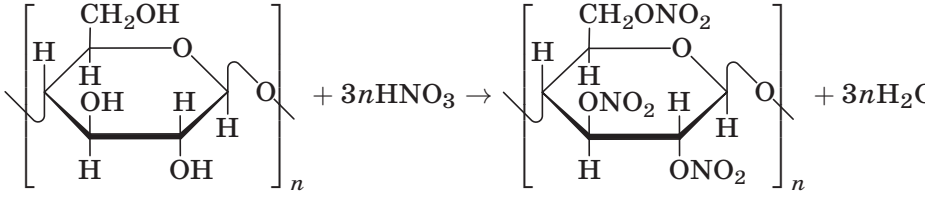
7. ***Гидролиз поли- и олигосахаридов.***

В кислой среде или с участием соответствующих ферментов олиго- и полисахариды подвергаются гидролизу. Конечными продуктами гидролиза являются моносахариды, например, в результате гидролиза сахарозы образуется смесь равных количеств глюкозы и фруктозы.

Гидролиз крахмала проходит ступенчато: крахмал → декстрины → → мальтоза → глюкоза.

8. ***Реакция целлюлозы с азотной кислотой.***

В результате обработки целлюлозы избытком нитрующей смеси образуется тринитрат целлюлозы (пироксилин)

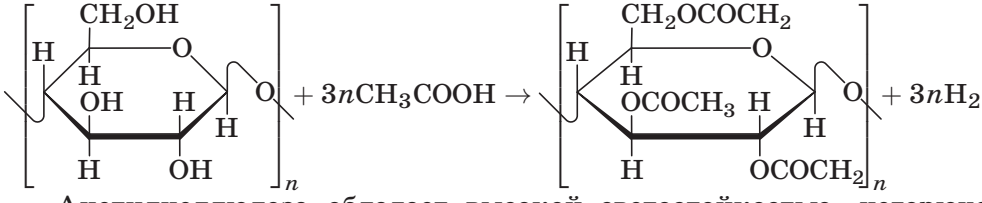


При иных соотношениях между реагентами получают моно- и динитроцеллюлозы.

Пироксилин используется для приготовления бездымного пороха. Динитроцеллюлозу (коллоксилин) в виде спиртового раствора (коллодия) применяют для герметизации ран, изготовления лаков. Пластифицированный вид коллоксилина называют целлулоидом и используют для изготовления игрушек, теннисных мячей, пуговиц, расчесок, щеток и т. п.

9. ***Ацилирование целлюлозы.***

При взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой или уксусным ангидридом образуется триацетилцеллюлоза:



Ацетилцеллюлоза обладает высокой светостойкостью, негорючестью, хорошими физико-химическими свойствами. Используется для производства основы фото- и кинопленки, ацетатного волокна, пластических масс, лаков и др.

Ацетатное волокно — вискоза — первое искусственное волокно, которое было получено человеком.

10. ***Взаимодействие с раствором йода*** приводит к синему окрашиванию (качественная реакция на крахмал).

Примеры решения задач

Пример 1. При маслянокислом брожении глюкозы образовалось 13,44 л (н. у.) смеси газообразных продуктов. Выход реакции брожения составил 60%. Какая масса глюкозы была взята для брожения?

Решение:

1. Напишем уравнение реакции:
$C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_3H_7COOH + 2CO_2\uparrow + 2H_2\uparrow$
2. Определим количество вещества газообразных продуктов:
$n = \frac{13{,}44}{22{,}4} = 0{,}6$ моль.
3. В соответствии с уравнением реакции для образования 0,6 моль газов (0,3 моль CO_2 и 0,3 моль H_2) должно прореагировать 0,15 моль глюкозы.
4. С учетом выхода реакции необходимо $\frac{0{,}15}{0{,}6} = 0{,}25$ моль глюкозы;
$\boldsymbol{m}$**(глюкозы)** $= 0{,}25 \cdot 180 = 45$ г.

Пример 2. Целлюлозу обработали нитрующей смесью (концентрированные HNO_3 и H_2SO_4), в результате был получен тринитрат целлюлозы. При этом масса нитрующей смеси уменьшилась на 108 г. Определите массу полученной тринитроцеллюлозы (выход составил 100%).

Решение:

1. Напишем уравнение реакции:
$$\underset{x}{[C_6H_7O_2(OH)_3]_n} + 3n\underset{3x}{HNO_3} \rightarrow \underset{x}{[C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n} + 3n\underset{3x}{H_2O}$$
2. Пусть прореагирует x моль целлюлозы. Тогда в соответствии с уравнением реакции масса азотной кислоты уменьшится на $3x \cdot 63$ г и образуется $3x \cdot 18$ г воды.
3. Итого общий баланс: $3x \cdot 63 - 3x \cdot 18 = 3x \cdot (63 - 18) = 135x$, что составляет в соответствии с условием 108 г. Отсюда $135x = 108$; $x = 0{,}8$ моль.
4. $\boldsymbol{m}[\mathbf{C_6H_7O_2(ONO_2)_3}] = 0{,}8 \cdot M[C_6H_7O_2(ONO_2)_3] = 0{,}8 \cdot 297 = 237{,}6$ г.

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Перечислите функциональные группы, которые входят в состав молекулы глюкозы.
2. Какие из перечисленных углеводов могут подвергаться гидролизу: глюкоза, фруктоза, крахмал, сахароза?
Приведите уравнения соответствующих химических реакций.

3. Напишите структурные формулы энантиомеров глюкозы и фруктозы, назовите их и укажите все асимметрические атомы углерода. Напишите структурную формулу фрагмента полисахарида, состоящего из остатков β-D-глюкопиранозы, назовите его и напишите уравнение реакции ацетилирования этого полисахарида.
4. Напишите схемы образования циклических таутомеров α-D-фруктофуранозы и β-D-фруктофуранозы и укажите полуацетальные (гликозидные) гидроксильные группы. Напишите структурную формулу любого диастереомера для оксоформы D-фруктозы.
5. Для каких из перечисленных углеводов характерна реакция серебряного зеркала: целлюлоза, глюкоза, фруктоза?
   Приведите уравнения соответствующих химических реакций.
6. Напишите уравнения реакций молочнокислого, спиртового и маслянокислого брожения глюкозы.
7. Полученное из глюкозы соединение состава $C_3H_6O_3$ при взаимодействии с натрием образует $C_3H_5O_3Na$; с $CaCO_3$ — $C_6H_{10}O_6Ca$, с этиловым спиртом в присутствии серной кислоты — $C_5H_{10}O_3$. Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите все вещества.
8. Предложите два вещества X и Y (кроме кислорода), с которыми будут реагировать: а) рибоза и муравьиная кислота; б) акриловая кислота и глюкоза; в) триолеин и дезоксирибоза, а также два реагента, которые можно использовать для идентификации X и Y. Напишите соответствующие уравнения реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение окраски, выделение газа и т. д.).
9. Предложите по два реагента, позволяющих различить следующие пары соединений:
   1) глюкоза, сахароза; 2) этиленгликоль, рибоза;
   3) рибоза, этаналь; 4) глюкоза, фенол;
   5) сахароза, дезоксирибоза.
10. Предложите два вещества и укажите условия проведения реакции между ними, приводящей к образованию следующих соединений (продукты реакции указаны без коэффициентов):
    а) глюконат кальция и вода;
    б) β-D-галактопираноза и α-D-глюкопираноза;
    в) D-глюкопираноза и D-фруктофураноза;
    г) сорбит;
    д) $NH_2{-}CH_2{-}COONa + C_2H_5OH$.
11. Для каждого соединения из группы А напишите все возможные реакции с реагентами из группы Б. Укажите условия протекания реакций и назовите полученные продукты.
    Группа А: рибоза, фенол, 1-олеоил-2,3-дипальмитоилглицерин, глюкоза, метакриловая кислота, этиленгликоль.
    Группа Б: водород, гидроксид натрия, $[Ag(NH_3)_2]OH$, бром, бромоводород, уксусная кислота, этанол.
12. Предложите способ идентификации веществ в растворах:
    а) глюкозы и натриевой соли глюконовой кислоты;
    б) 2,3-дихлорпропаналя и рибозы;
    в) муравьиной кислоты и смеси уксусной кислоты и глюкозы;

г) рибозы и смеси этиленгликоля и формальдегида;
д) сахарозы, рибозы, пропанола и уксусного альдегида.

13. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) глюкоза → молочная кислота → 2-гидроксипропионат натрия;
б) глюкоза → этанол → этаналь → уксусная кислота → ацетат натрия → метан.

14. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

$$\text{глюкоза} \xrightarrow{\text{спиртовое брожение}} \text{А} \xrightarrow{\text{дегидратация}} \text{Б} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{В} \xrightarrow{\text{KOH(водн. р-р)}} \rightarrow \text{Г} \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{Д} \xrightarrow[h\nu]{\text{Cl}_2} \text{Е}$$

Сделайте то же самое, заменив на первой стадии спиртовое брожение на молочнокислое.

15. Напишите уравнения химических реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

а) этан → метиловый эфир глюконовой кислоты;
б) глюкоза → 2-хлорбутират натрия;
в) глюкоза → этилбензол;
г) уксусная кислота → сорбит.

16. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, подберите реактивы, где они не указаны, и назовите все соединения:

а) $\text{глюкоза} \xrightarrow[\text{брожение}]{\text{молочнокислое}} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{X}_2 \xrightarrow[t^\circ]{\text{KOH(спирт. р-р)}} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \rightarrow \text{X}_4 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$

б) $\text{глюкоза} \longrightarrow \text{X} \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{этилбензол} \xrightarrow{\text{Cl}_2\ (\text{FeCl}_3)} \text{X}_3 \xrightarrow{\text{KMnO}_4,\ \text{H}^+} \text{X}_4$

17. Предложите способы получения из сахарозы сложных эфиров бутанола-2 и пяти органических кислот, используя только неорганические вещества и ферменты.

18. В результате спиртового брожении глюкозы было получено 115 г этанола. Какой объем углекислого газа образовался при этом?
Ответ. 56 л.

19. Молочнокислым брожением 450 г глюкозы было получено 100 г молочной кислоты. Вычислите выход продукта реакции в % от теоретического.
Ответ. 22,22%.

20. Предложите двухстадийную схему получения натриевой соли молочной кислоты из глюкозы. Какое количество глюкозы потребуется для получения 9,6 г этой соли, если выход первой и второй реакций составил 80% и 100% соответственно?
Ответ. 0,208 моль.

21. Предложите двухстадийную схему получения диэтилового эфира из глюкозы. Какое количество глюкозы потребуется для получения 7,4 г эфира, если выход первой и второй реакций составил 80% и 60% соответственно?
Ответ. 0,125 моль.

22. При добавлении натрия в раствор фенола в бензоле с массовой долей фенола 9,4% и плотностью 0,9 г/мл выделился газ, которого хватило на полное каталитическое восстановление 15 г рибозы. Определите объем исходного раствора.
Ответ. 55,6 мл.
23. Рассчитайте массу глюкозы, спиртовым брожением которой было получено 414 мл 96%-го этанола (ρ = 0,8 г/мл). Выход в реакции брожения составил 80%.
Ответ. 777,6 г.
24. При нагревании спирта — продукта брожения глюкозы с концентрированной серной кислотой — получили 100 мл диэтилового эфира (ρ = 0,925 г/мл) с выходом 50%. Рассчитайте массу глюкозы, вступившей в реакцию спиртового брожения.
Ответ. 450 г.
25. В результате спиртового брожения виноградного сахара, содержащего 20% несахаристых примесей, было получено 600 мл 96%-го спирта (ρ = 0,8 г/мл). Какая масса виноградного сахара была подвергнута брожению? Какой объем (н. у.) углекислого газа выделился при этом?
Ответ. 1,125 кг; 224 л.
26. Рассчитайте массу 80%-й уксусной кислоты, которую можно получить из спирта при брожении 100 кг глюкозы с выходом 50%.
Ответ. 41,67 кг.
27. Рассчитайте массу сахарозы, при гидролизе которой образуется столько глюкозы, сколько требуется для получения 180 г молочной кислоты путем брожения глюкозы с выходом 50%.
Ответ. $m(C_{12}H_{22}O_{11})$ = 684 г.
28. Масса осадка, образовавшегося при нагревании раствора моносахарида с избытком аммиачного раствора оксида серебра, оказалась в 1,2 раза больше массы углевода. Определите формулу углевода.
Ответ. $C_6H_{12}O_6$.
29. Образец моносахарида разделили на две равные части. Одну часть сожгли в избытке кислорода, а другую подвергли полному гидрированию. Масса образовавшегося углекислого газа была в 132 раза больше массы водорода, пошедшего на гидрирование. Определите формулу углевода.
Ответ. $C_6H_{12}O_6$.
30. При сжигании 18 г соединения А получено 26,4 г углекислого газа и 10,8 мл воды. При взаимодействии такой же массы вещества А с гидроксидом меди(II) при нагревании образуется 14,4 г осадка. Установите молекулярную формулу вещества А, а также его возможную структурную формулу и напишите уравнение реакции А с гидроксидом меди(II) при нагревании.
Ответ. $C_6H_{12}O_6$.
31. При сжигании 13,4 г соединения А получено 11,2 л углекислого газа (н. у.) и 9 г воды. При взаимодействии такой же массы вещества А с избытком аммиачного раствора оксида серебра образуется 21,6 г осадка. Установите молекулярную формулу вещества А, а также его возможную структурную формулу и напишите уравнение реакции А с аммиачным раствором оксида серебра.
Ответ. $C_6H_{12}O_6$.

32. При щелочном гидролизе полного сложного эфира дезоксирибозы получена смесь трех органических веществ, два из которых являются солями кислот, относящихся к одному гомологическому ряду. Массовая доля пропионата калия в этой смеси равна 49,06%, а моносахарида — 29,39%. Установите состав и строение сложного эфира (предложите два возможных варианта).
Ответ. Эфир образован уксусной и пропионовой кислотами.

33. Смесь рибозы и дезоксирибозы, в которой массовая доля кислорода как элемента составляет 0,4976%, обработали избытком аммиачного раствора гидроксида серебра при нагревании и получили 32,4 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_5H_{10}O_5) = 35{,}9\%$, $\omega(C_5H_{10}O_4) = 64{,}1\%$.

34. Раствор глюкозы массой 200 г подвергли спиртовому брожению. Выделившийся газ пропустили через избыток гидроксида кальция. Образовавшийся осадок отделили и прокалили, при этом выделилось 3,584 л (н. у.) газа. Определите массовую долю глюкозы в исходном растворе, если выход реакции брожения составил 80%.
Ответ. $\omega(C_6H_{12}O_6) = 9{,}0\%$.

35. 13,4 г органического соединения, состоящего из углерода, водорода и кислорода с $\omega(O) = 0{,}4776$, сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток раствора гидроксида кальция и получили 50 г осадка. При взаимодействии такого же количества исходного соединения с аммиачным раствором оксида серебра образуется 21,6 г осадка. На основании данных условия задачи определите формулу исходного соединения, предложите его структурную формулу и напишите уравнение реакции этого вещества с аммиачным раствором оксида серебра.
Ответ. $C_5H_{10}O_4$.

36. При спиртовом брожении глюкозы получен газ, который прореагировал с 80 г раствора гидроксида натрия ($\omega = 30\%$) с образованием средней соли. Рассчитайте массу 60%-го раствора этанола, который был получен при этом.
Ответ. 23 г.

37. При действии избытка гидрокарбоната натрия на молочную кислоту, полученную в результате молочнокислого брожения глюкозы, выделился газ объемом 8,96 л (н. у.). Определите массу глюкозы, подвергнутой брожению.
Ответ. 36 г.

38. Определите массу 10%-го раствора глюкозы, который был подвергнут маслянокислому брожению, если при этом выделилось столько газа, сколько образуется при сгорании 34,5 мл этанола ($\rho = 0{,}8$ г/мл). Объемы газов были измерены при н. у.
Ответ. 720 г.

39. Газ, выделившийся при спиртовом брожении 90 г глюкозы, пропустили через 661 мл 8%-го раствора гидроксида кальция ($\rho = 1{,}05$ г/мл). Осадок отделили и прокалили. Определите состав раствора в массовых долях и массу остатка после прокаливания. Выход в реакции брожения глюкозы — 90%.
Ответ. $\omega[Ca(HCO_3)_2] = 3{,}61\%$, $m(CaO) = 33{,}6$ г.

40. Смесь глюкозы с сахарозой обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра, при этом выпало 4,32 г осадка. В результате сгорания такого же количества смеси выделился газ, при пропускании которого через 61,1 мл 20%-го раствора KOH ($\rho = 1{,}1$ г/мл) получили раствор, содержащий только кислую соль. Определите массу смеси углеводов.
Ответ. $m = 7{,}02$ г.

41. Образец глюкозы разделили на две равные части. Одну часть обработали избытком $[Ag(NH_3)_2]OH$ и получили 10,8 г осадка. Вторую часть подвергли маслянокислому брожению и получили смесь газов массой 2,76 г. Определите выход реакции брожения, если выход первой реакции составил 100%.
Ответ. $\eta(C_3H_7COOH) = 60\%$.

42. Образец глюкозы разделили на две равные части. Одну часть подвергли спиртовому, а вторую — маслянокислому брожению. Выделившиеся газы пропустили через избыток раствора гидроксида кальция, при этом образовалось 28 г осадка. Определите массу исходного образца глюкозы, если обе реакции прошли с выходом 70%.
Ответ. 36 г.

43. Образец глюкозы массой 36 г подвергли брожению. При этом образовалось 6,272 л (н. у.) смеси газов и смесь двух кислот, на нейтрализацию которой пошло 61,26 мл раствора гидроксида натрия с $\omega(NaOH) = 10\%$ и плотностью 1,11 г/мл. Определите выход каждой реакции брожения в расчете на исходную массу глюкозы.
Ответ. $\eta(CH_3CH(OH)COOH) = 25\%$, $\eta(C_3H_7COOH) = 35\%$.

44. Глюкозу массой 63 г подвергли анаэробному ферментативному брожению. В результате совместного спиртового, маслянокислого и молочнокислого брожения выделилось 17,92 л (н. у.) газообразных продуктов общей массой 22,6 г. Определите, в каком молярном соотношении глюкоза подверглась каждому виду брожения.
Ответ. 2 : 3 : 2.

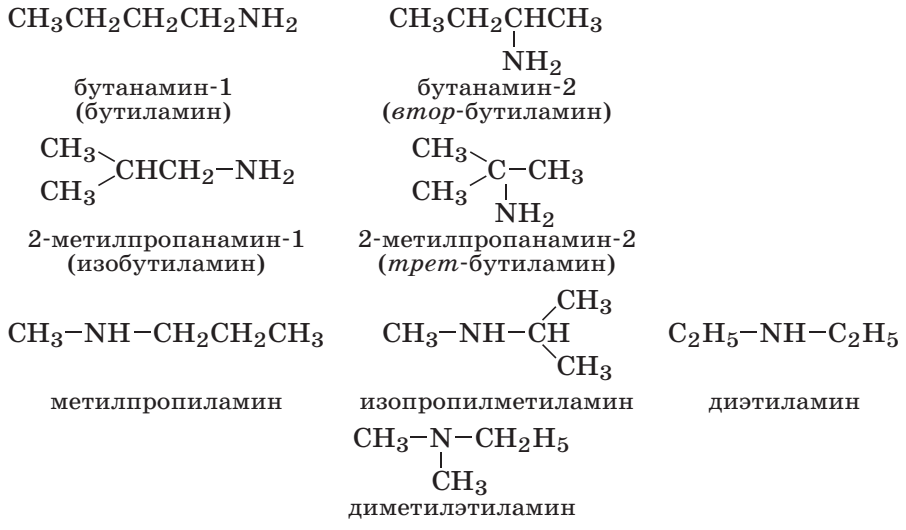
45. Образец целлюлозы массой 97,2 г обработали раствором нитрующей смеси массой 252 г. В реакцию нитрования вступила азотная кислота, составляющая 40% от массы исходной нитрующей смеси. Определите массы полученных ди- и тринитратов целлюлозы.
Ответ. $m[C_6H_8O_3(ONO_2)_2] = 50{,}4$ г, $m[C_6H_7O_2(ONO_2)_3] = 118{,}8$ г.

Глава 38

АМИНЫ

Амины — производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены на органический радикал (в результате амины являются первичными, вторичными и третичными соответственно). Существуют также четвертичные аммонийные соединения, которые можно рассматривать как производные иона аммония (NH_4^+), в котором все четыре атома водорода замещены на органические радикалы.

Структурная изомерия аминов включает изомерию положения аминогруппы, изомерию углеродного скелета, а также изомерию между первичными, вторичными и третичными аминами. Например, для амина формулы $C_4H_{11}N$ существуют следующие изомеры:



Низшие амины (до трех атомов углерода) — газообразные вещества, хорошо растворимые в воде. Высшие амины — жидкие или твердые, ограниченно растворимые в воде.

38.1. Получение аминов

1. Восстановление нитросоединений (водородом на никелевом катализаторе при нагревании или водородом в момент выделения):

$$C_2H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} C_2H_5NH_2 + 2H_2O$$

$$C_6H_5NO_2 + 2Al + 2NaOH + 4H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2Na[Al(OH)_4]$$

$$C_6H_5NO_2 + 3Fe + 7HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl + 3FeCl_2 + 2H_2O$$

2. Алкилирование аммиака и аминов (см. также разд. 38.2, п. 3):

$$2NH_{3\,(изб.)} + CH_3Cl \rightarrow CH_3NH_2 + NH_4Cl$$

3. Восстановление амидов:

$$R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} R-CH_2NH_2$$

4. Взаимодействие солей аминов со щелочами:

$$[R-NH_3]Cl + NaOH \rightarrow R-NH_2 + NaCl + H_2O$$

5. Аммонолиз спиртов.

Под воздействием высоких температур и давлений и с участием катализатора простейшие спирты вступают напрямую в реакцию с аммиаком. Реакция имеет исключительно промышленное значение, например:

$$CH_3(CH_2)_3CH_2OH + NH_3 \xrightarrow{t^\circ,\, p,\, Ni + Cr_2O_3} CH_3(CH_2)_3CH_2NH_2 + H_2O$$

38.2. Химические свойства аминов

1. ***Осно́вные свойства аминов.***

Амины являются органическими основаниями. Это связано с наличием у атома азота (аналогично аммиаку) неподеленной электронной пары, за счет которой амины могут присоединять протон, превращаясь в аммонийные ионы:

$$R-\ddot{N}H_2 + H^+ \rightarrow R-NH_3^+$$

$$R_2\ddot{N}H + H^+ \rightarrow R_2NH_2^+$$

$$R_3\ddot{N} + H^+ \rightarrow R_3NH^+$$

Основность аминов зависит от природы и числа углеводородных радикалов, связанных с атомом азота. Насыщенные амины более сильные основания, чем аммиак, что обусловлено положительным индуктивным эффектом углеводородных радикалов. В то же время ароматические амины очень слабые основания за счет сопряжения неподеленной электронной пары азота с ароматической электронной системой.

$$CH_3\rightarrow\ddot{N}H_2 \;>\; \ddot{N}H_3 \;>\; \text{ }$$

Среди алифатических аминов (в случае одинаковых радикалов) осно́вность уменьшается от вторичных аминов к первичным аминам.

В водных растворах алифатические амины, как и аммиак, могут отнимать протон от молекулы воды, образуя гидроксиды органических аммонийных ионов. Эти растворы имеют щелочную реакцию среды, реакция обратима:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftarrows RNH_3^+ + OH^-$$

Ароматические амины с водой практически не реагируют.

Реакция аминов с неорганическими или органическими кислотами приводит к образованию солей:

$CH_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow [CH_3NH_3]NO_3$
нитрат метиламмония

$CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3COO[NH_3CH_3]$
ацетат метиламмония

$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3]Cl$
хлорид фениламмония

Подобно аммиаку, алифатические амины осаждают малорастворимые основания из растворов солей металлов:

$AlCl_3 + 3CH_3NH_2 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3[CH_3NH_3]Cl$

Соли аминов при взаимодействии с сильными основаниями регенерируют амины:

$2[CH_3NH_3]Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CH_3NH_2\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$

Соли аминов, образованные органическими кислотами, при нагревании легко теряют воду, превращаясь в амиды:

$CH_3COO[NH_3CH_3] \xrightarrow{t^\circ} CH_3C(O)NHCH_3 + H_2O$

2. ***Взаимодействие с азотистой кислотой*** (качественная реакция, позволяющая различать первичные, вторичные и третичные амины).

а) Первичные алифатические амины реагируют с выделением азота:

$CH_3NH_2 + HNO_2 \rightarrow CH_3OH + N_2\uparrow + H_2O$

б) Вторичные амины образуют окрашенные соединения (нитрозоамины):

$(CH_3)_2NH + HNO_2 \rightarrow (CH_3)_2N{-}N{=}O + H_2O$

в) Алифатические третичные амины с HNO_2 не реагируют.

3. ***Взаимодействие аминов с галогенопроизводными*** (алкилирование аминов).

Способ получения вторичных и третичных аминов:

$C_6H_5NH_2 + CH_3I \rightarrow [C_6H_5NH_2CH_3]I$

$[C_6H_5NH_2CH_3]I + NaOH \rightarrow C_6H_5NHCH_3 + NaI + H_2O$

При избытке галогенопроизводного:

$CH_3NH_2 + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_2NH_2]I$
диметиламмонийиодид

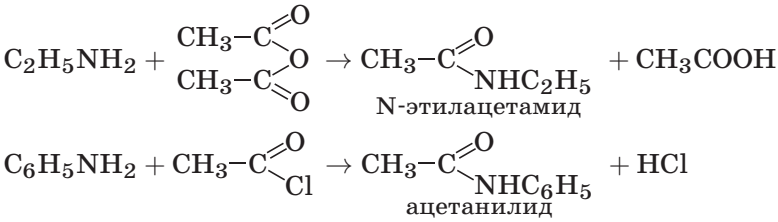
$[(CH_3)_2NH_2]I + NaOH \rightarrow (CH_3)_2NH + NaI + H_2O$
диметиламин

$(CH_3)_2NH + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_3NH]I$
триметиламмонийиодид

$[(CH_3)_3NH]I + NaOH \rightarrow (CH_3)_3N + NaI + H_2O$
триметиламин

$(CH_3)_3N + CH_3I \rightarrow [(CH_3)_4N]I$
тетраметиламмонийиодид

4. *Взаимодействие с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот* (ацилирование):



5. *Взаимодействие с альдегидами и кетонами* (образование иминов):

$RCHO + CH_3NH_2 \rightleftarrows RCH{=}NCH_3 + H_2O$

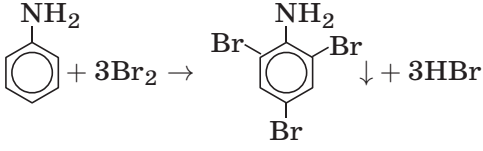
6. *Горение* (образуются углекислый газ, вода и азот):

$4C_3H_7NH_2 + 21O_2 \rightarrow 12CO_2 + 18H_2O + 2N_2$

$4C_6H_5NH_2 + 31O_2 \rightarrow 24CO_2 + 14H_2O + 2N_2$

7. *Особенности ароматических аминов* (на примере анилина).

Аминогруппа сильно активирует ароматическое кольцо в реакциях электрофильного замещения, поэтому анилин реагирует с бромной водой при комнатной температуре и без катализатора с выпадением осадка 2,4,6-трибромanилина (качественная реакция на ароматические амины):



8. *Окисление*.

Другая качественная реакция на ароматические амины — образование продуктов с интенсивным фиолетовым окрашиванием при действии хлорной извести.

Примеры решения задач

Пример 1. Массовая доля водорода как элемента в смеси этана и диметиламина равна 16,66%. Какой объем этой смеси надо пропустить в 215 мл 20%-го раствора серной кислоты с плотностью 1,14 г/мл, чтобы получить кислую соль?

Решение:

1. Напишем уравнение реакции:
   $(CH_3)_2NH + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3)_2NH_2HSO_4$
2. Определим количество вещества серной кислоты:
   $n(H_2SO_4) = 215 \cdot 1{,}14 \cdot \frac{0{,}2}{98} = 0{,}5$ моль.
3. Определим количество вещества этана в смеси:
   $n(\text{амина}) = n(\text{кислоты}) = 0{,}5$ моль.

Пусть n(этана) $= x$ моль, тогда n(H) в этане $= 6x$ моль;

n(H) в амине $= 7 \cdot 0{,}5 = 3{,}5$ моль.

4. Выразим массу смеси: m(смеси) $= 30x + 45 \cdot 0{,}5 = 30x + 22{,}5$ г.

$\omega(\text{H}) = \dfrac{m(\text{H})}{m(\text{смеси})}$; $\dfrac{6x + 3{,}5}{30x + 22{,}5} = 0{,}1666$ (16,66%).

5. Отсюда

$36x + 21{,}6 = 30x + 22{,}5$; $6x = 0{,}9$; $x = 0{,}15$;

n(смеси) $= 0{,}15 + 0{,}5 = 0{,}65$ моль;

$\boldsymbol{V}$**(смеси)** $= 0{,}65 \cdot 22{,}4 = 14{,}56$ л.

Пример 2. Смесь пропиламина и диэтилового эфира сожгли без остатка в кислороде. Продукты сгорания пропустили через колбу с раствором концентрированной серной кислоты. Масса колбы при этом увеличилась на 133,65 г, а объем газообразных продуктов на выходе из колбы составил 132,75 л (н. у.). Найдите массовую долю эфира в исходной смеси.

Решение:

1. Пусть n(амина) $= x$ моль, а n(эфира) $= y$ моль.
2. Напишем уравнения реакций:

а) $\underset{x}{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} + 5{,}25\text{O}_2 \rightarrow \underset{3x}{3\text{CO}_2} + \underset{4{,}5x}{4{,}5\text{H}_2\text{O}} + \underset{0{,}5x}{0{,}5\text{N}_2}$

б) $\underset{y}{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} + 6\text{O}_2 \rightarrow \underset{4y}{4\text{CO}_2} + \underset{5y}{5\text{H}_2\text{O}}$

Из полученных продуктов сгорания раствором серной кислоты поглощается только вода, следовательно, масса воды составляет 133,65 г. Тогда $n(\text{H}_2\text{O}) = \dfrac{133{,}65}{18} = 7{,}425$ моль.

3. Из уравнений (а) и (б) следует, что количество вещества воды равно $4{,}5x + 5y$. Отсюда $4{,}5x + 5y = 7{,}425$ моль.
4. Определим количество вещества газообразных продуктов:

$n(\text{газов}) = \dfrac{132{,}75}{22{,}4} = 5{,}926$ моль.

В соответствии с уравнениями (а) и (б)

$n(\text{газов}) = n(\text{CO}_2) + n(\text{N}_2) = 3x + 4y + 0{,}5x$.

5. Составим и решим систему уравнений с двумя неизвестными:

$$\begin{cases} 4{,}5x + 5y = 7{,}425 \\ 3{,}5x + 4y = 5{,}926 \end{cases} \Bigg| \begin{array}{l} x = 0{,}15, \\ y = 1{,}35. \end{array}$$

6. Рассчитаем массы амина и эфира:

m(амина) $= 0{,}15 \cdot 59 = 8{,}85$ г;

m(эфира) $= 1{,}35 \cdot 74 = 99{,}9$ г.

7. Масса смеси $8{,}85 + 99{,}9 = 108{,}75$ г, следовательно, массовая доля эфира равна:

$\boldsymbol{\omega}$**(эфира)** $= \dfrac{99{,}9}{108{,}75} = 0{,}9186$ (91,86%).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. К пяти перечисленным веществам допишите еще одно, в результате чего должно получиться три пары изомеров: ацетон, метилаце-

тат, бутиламин, пропаналь, диэтиламин. Напишите формулы всех веществ и укажите пары изомеров.

2. К пяти перечисленным веществам допишите еще одно, в результате чего должно получиться три пары ближайших гомологов: триметиламин, бутанол-2, этилакрилат, диметилэтиламин, изопропиловый спирт. Напишите формулы всех веществ и укажите пары гомологов.
3. Напишите по два уравнения реакций, относящихся к различным типам (замещения, присоединения и т. д.), приводящих к образованию следующих соединений: а) этиламин; б) бутандиол-2,3; в) бутанамин-2; г) диметиламин; д) анилин.
4. Определите, какие два вещества и при каких условиях вступили в реакцию, если в результате образовались следующие соединения (продукты реакции указаны без коэффициентов):

   а) хлорид фениламмония; б) $C_3H_7OH + N_2 + H_2O$;
   в) этанол, азот и вода; г) ацетанилид и хлороводород;
   д) метилфениламин, иодид натрия, вода; е) $CO_2 + N_2 + H_2O$.

   Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
5. Для каждого соединения из группы А напишите все возможные реакции с реагентами из группы Б. Укажите условия протекания реакций и назовите полученные продукты.

   Группа А: анилин, пропионовая кислота, этиламин, метакриловая кислота.

   Группа Б: серная кислота, этанол, натрий, бром, метилхлорид, бром, азотистая кислота, соляная кислота, пропанол-2.
6. Предложите способы идентификации химическим путем следующих веществ (напишите уравнения химических реакций, укажите аналитический эффект: выпадение осадка, изменение окраски, выделение газа и т. п.):

   а) анилин и фенол;
   б) анилин, гексан и масляная кислота;
   в) глицерин, анилин и пропаналь;
   г) формиат натрия, феноксид натрия и хлорид метиламмония;
   д) муравьиная кислота, 1,2-дихлорбутан и анилин;
   е) хлоруксусная кислота, этиловый эфир муравьиной кислоты, гидрохлорид анилина и фруктоза;
   ж) хлорид этиламмония, анилин и этилформиат;
   з) анилин, бензойная кислота, фенол и метаналь;
   и) 1,2,3-трихлорпропан, 1-хлорпропан, анилин и формиат натрия;
   к) этиламин и аммиак;
   л) глицерин, анилин, формиат натрия и пропаналь;
   м) анилин и пропиламин;
   н) глицерин, анилин, формиат натрия и ацетат калия.
7. Предложите по два реагента, позволяющих различить следующие пары соединений:

   1) фенол, циклогексиламин; 2) гидрохлорид метиламина, фенол;
   3) акриловая кислота, анилин; 4) анилин и этиламин.

   Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение цвета раствора, выпадение осадка и т. д.).

8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществлять следующие цепочки химических превращений, предложите реагенты и условия. Назовите все соединения.

а) $X_1 \xrightarrow{?}$ этиламмонийхлорид $\xrightarrow[H_2O]{NaOH} X_2 \xrightarrow{HNO_2} X_3 \xrightarrow[H^+]{C_6H_5COOH}$ → этилбензоат $\xrightarrow[t^\circ]{NaOH,\ H_2O} X_4 + X_5$

б) этин $\xrightarrow[Hg^{2+}]{H_2O,\ H^+} X_1 \xrightarrow[t^\circ]{H_2,\ Ni} X_2 \xrightarrow{HCl} X_3 \xrightarrow[1\ моль]{NH_3} X_4 \xrightarrow{AgNO_3}$ этиламмоний нитрат

в) $(CH_3)_2CHCl \xrightarrow[(1\ моль)]{NH_3} X_1 \xrightarrow{AgNO_3} X_2 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} X_3 \xrightarrow{HNO_2} X_4 \xrightarrow{?}$ ацетон

г) $X_1 \xrightarrow[H^+]{пропен}$ кумол $\xrightarrow[h\nu]{Br_2} X_2 \xrightarrow[(1\ моль)]{NH_3} X_3 \xrightarrow[H_2O]{NaOH} X_4 \xrightarrow{HNO_2} X_5$

д) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} X_1 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3\,(1\ моль)} X_2 \xrightarrow{Fe,\ HCl}$ → $X_3 \xrightarrow{NaOH\,(изб.)} X_4$

е) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_5NO_2 \rightarrow C_2H_5NH_2 \xrightarrow{HCl} X \xrightarrow{KOH} Y$

ж) карбид алюминия $\rightarrow X_1 \rightarrow$ нитрометан $\xrightarrow[t^\circ,\ кат.]{H_2} X_2 \xrightarrow{HBr} X_3 \xrightarrow[t^\circ]{KOH} X_4$

9. Предложите способ разделения химическим путем смеси фенола, бензола и анилина на составляющие ее компоненты и выделения каждого вещества в чистом виде. (Все вещества взяты при температуре 45 °C и являются жидкостями.)

10. Предложите способы осуществления синтезов, используя кроме указанных исходных веществ только неорганические вещества, продукты их взаимодействия, а также необходимые катализаторы:

а) метан → анилин;
б) карбид алюминия → ацетат метиламмония;
в) карбид алюминия → формиат этиламмония;
г) карбид кальция → формиат фениламмония;
д) пропен → диизопропиламин.

Напишите уравнения всех химических реакций, укажите условия их протекания.

11. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при пропускании в нижеприведенные смеси избытка хлороводорода и последующей обработке полученной реакционной массы избытком водного раствора NaOH при нагревании:

а) диэтиламин и метиловый эфир акриловой кислоты;
б) ацетат аммония и этиловый эфир молочной кислоты;
в) пропионат этиламмония и этиловый эфир метакриловой кислоты;
г) раствор фенола и анилина в этилакрилате.

12. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при добавлении в нижеприведенные смеси избытка бромной воды и дальнейшем нагревании полученной реакционной массы с избытком водного раствора KOH:

а) анилин, изопрен и этилпропионат;
б) стирол, анилин и фенол;
в) фенол, анилин и жир, содержащий остатки олеиновой кислоты.

13. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при добавлении избытка натрия в раствор фенола и анилина в метаноле, растворении полученной смеси в воде и добавлении в раствор избытка HCl.
14. Составьте уравнения химических реакций, протекающих при добавлении избытка водного раствора NaOH в раствор фенола и фениламмонийхлорида в этаноле и последующем насыщении полученной смеси избытком углекислого газа.
15. Предложите схему получения анилина из бензола (в 2 стадии). Какое количество бензола потребуется для получения 9,4 г анилина, если выход каждой реакции равен 60%?
Ответ. 0,28 моль.
16. Предложите схему получения этиламина из этилена (2 стадии). Какой объем этилена (н. у.) потребуется для получения 9 г этиламина, если выход каждой реакции равен 80%?
Ответ. 0,3125 моль.
17. Определите формулу первичного амина, хлороводородная соль которого содержит 43,56% хлора.
Ответ. $C_2H_5NH_2$.
18. Первичный амин массой 36 г сожгли в избытке кислорода. Полученную газовую смесь после удаления кислорода пропустили через избыток раствора гидроксида калия. Объем газа, не поглощенного щелочью, составил 8,96 л (н. у.). Определите формулу амина.
Ответ. $C_2H_5NH_2$.
19. После сожжения смеси метиламина и этанола и приведения продуктов сгорания к нормальным условиям было получено 17,92 л газовой смеси, которая в 10 раз тяжелее гелия. Вычислите массовые и молярные доли метиламина и этанола в исходной смеси.
Ответ. $\omega(CH_3NH_2) = 72{,}94\%$, $\omega(C_2H_5OH) = 27{,}06\%$; $\chi(CH_3NH_2) = 80\%$, $\chi(C_2H_5OH) = 20\%$.
20. Смесь метана, этана и метиламина объемом 20 л (н. у.) пропустили через раствор HCl, при этом объем смеси уменьшился на 8 л. На сжигание такого же количества исходной смеси потребовался 51 л кислорода (н. у.). Определите состав исходной смеси в % по объему.
Ответ. $\varphi(CH_4) = \varphi(C_2H_6) = 30\%$, $\varphi(CH_3NH_2) = 40\%$.
21. В результате реакции 12,1 г смеси метиламина и этиламина с азотистой кислотой выделилось 6,72 л (н. у.) газа. Определите объемные доли газов в исходной смеси и ее относительную плотность по аргону.
Ответ. D_{Ar}(газ. см.) = 1,008, $\varphi(CH_3NH_2) = 0{,}33$, $\varphi(C_2H_5NH_2) = 0{,}67$.
22. Некоторое количество смеси хлорида аммония и хлорида метиламмония обработали водным раствором гидроксида натрия при нагревании. Выделившийся газ сожгли в избытке кислорода, а образовавшиеся продукты сгорания пропустили через избыток водного раствора гидроксида кальция, при этом выпало 2,5 г осадка. Такое же количество исходной смеси растворили в воде и обработали избытком водного раствора нитрата серебра, при этом выделилось 10,76 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(NH_4Cl) = 61{,}32\%$, $\omega(CH_3NH_3Cl) = 38{,}68\%$.

23. К 1,71 г смеси этана и бромоводорода с плотностью 1,908 г/л (н. у.) добавили 0,896 л (н. у.) метиламина. Определите состав конечной газовой смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(C_2H_6) = 49{,}18\%$, $\omega(CH_3NH_2) = 50{,}82\%$.
24. После обработки первичного насыщенного амина избытком хлороводорода было получено соединение, в котором отношение массовых долей углерода и водорода как элементов составило 3,6. Установите молекулярную формулу исходного соединения, приведите формулы соответствующих изомеров и напишите уравнение реакции одного из изомеров с азотистой кислотой.
Ответ. $C_3H_7NH_2$.
25. После обработки гидрохлорида первичного насыщенного амина избытком водного раствора нитрата серебра было выделено соединение, в котором отношение массовых долей азота и водорода как элементов равно 3,5. Установите молекулярную формулу исходного соединения, напишите структурную формулу его изомера и приведите уравнение реакции этого изомера с водным раствором гидроксида калия.
Ответ. $C_2H_5NH_3Cl$.
26. Для взаимодействия 30,8 г смеси уксусной кислоты с сульфатом первичного неароматического амина потребовалось 144 мл раствора гидроксида натрия с $\omega(NaOH) = 10\%$ и плотностью 1,11 г/мл. При обработке такого же количества исходной смеси избытком водного раствора хлорида бария образуется 23,3 г осадка. Определите молекулярную и структурную формулы исходной соли и напишите уравнение ее реакции с раствором гидроксида натрия.
Ответ. Этиламмонийсульфат.
27. Продукт нитрования 24 г ароматического углеводорода восстановили железом в соляной кислоте, при этом образовалось 17,28 г первичного ароматического амина. Все реакции протекали с выходом 80%. При исследовании химических свойств исходного арена установлено, что при его нитровании образуется только одно мононитропроизводное. Установите молекулярную и структурную формулы исходного ароматического углеводорода, дайте названия исходному арену и продуктам его превращений и напишите все уравнения реакций, о которых идет речь в условии задачи.
Ответ. 1,3,5-Триметилбензол, 2,4,6-триметилнитробензол.
28. Для нейтрализации 100 г водного раствора метиламина и анилина потребовалось 84 мл раствора соляной кислоты с $\omega(HCl) = 36{,}5\%$ и $\rho = 1{,}19$ г/мл. Определите массовые доли веществ в исходном растворе, если на полное сгорание аминов, содержащихся в исходном растворе, требуется 75,04 л (н. у.) кислорода.
Ответ. $\omega(C_6H_5NH_2) = 18{,}6\%$, $\omega(CH_3NH_2) = 24{,}8\%$.
29. При растворении некоторого количества насыщенного неароматического амина в 100 г раствора, содержащего избыток азотистой кислоты, выделилось 2,8 г газа и остался раствор массой 101,7 г. Определите молекулярную формулу исходного амина и установите, какой из его изомеров реагирует с азотистой кислотой с выделением газа. Напишите соответствующее уравнение реакции.
Ответ. Этиламин.

30. При пропускании смеси метиламина и бутана через колбу с соляной кислотой масса колбы увеличилась на 7,75 г. Массовая доля бутана в исходной смеси была равна 25%. Определите объем исходной газовой смеси при н. у.
Ответ. 6,6 л.

31. При пропускании смеси пропана и триметиламина через склянку с разбавленной азотной кислотой масса склянки увеличилась на 3,54 г. Массовая доля азота как элемента в исходной смеси была равна 10%. Определите объем пропущенной смеси газов при н. у.
Ответ. 3,808 л.

32. Смесь пропана и метиламина пропустили через избыток раствора соляной кислоты, при этом объем смеси уменьшился в 3 раза. Такой же объем той же смеси пропана и метиламина сожгли в избытке кислорода, а продукты сгорания пропустили в избыток водного раствора гидроксида бария, из которого при этом выпало 98,5 г осадка. Определите объемные доли газов в исходной смеси.
Ответ. $\varphi(C_3H_8) = 40\%$, $\varphi(CH_3NH_2) = 60\%$.

33. Органическое соединение А массой 8,15 г сожгли в избытке кислорода и получили 8,8 г углекислого газа, 1,12 л (н. у.) азота, 3,65 г хлороводорода и 6,3 г воды. Известно, что исходное соединение реагирует с нитратом серебра с образованием соли. Установите молекулярную формулу вещества А, составьте одну из его возможных структурных формул и напишите уравнение реакции этого вещества с нитратом серебра.
Ответ. Этиламмонийхлорид $C_2H_5NH_3Cl$.

34. Смесь пропиламина и диэтилового эфира сожгли без остатка в минимально необходимом количестве кислорода. Продукты сгорания пропустили через колбу с раствором концентрированной серной кислоты. Масса колбы при этом увеличилась на 171 г. Объем газообразных продуктов на выходе из колбы составил 168 л (н. у.). Найдите массовую долю эфира в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_2H_5OC_2H_5) = 55{,}64\%$.

35. Смесь диметилэтиламина, *втор*-бутиламина и метилпропиламина общей массой 29,2 г сожгли в двухкратном по сравнению с необходимым объеме кислорода. Определите объемную долю кислорода в конечной смеси после конденсации паров воды.
Ответ. $\varphi(O_2) = 60\%$.

36. Смесь диметиламина, этиламина и метана общей массой 18,6 г с относительной плотностью по неону 1,1625 смешали с 6,72 л (н. у.) бромоводорода. Определите, во сколько раз изменилась относительная плотность газовой смеси по неону после реакции.
Ответ. Увеличилась в 1,087 раза.

37. Смесь хлорида фениламмония и этилового эфира одноосновной кислоты общей массой 65,325 г прореагировала с 240 г 10%-го водного раствора гидроксида натрия. Такое же количество хлорида фениламмония, что и в исходной смеси, может быть получено восстановлением 18,45 г нитробензола в соляной кислоте. Определите состав исходной смеси в массовых долях и строение сложного эфира.
Ответ. $\omega(C_6H_5NH_3Cl) = 29{,}7\%$, $\omega(C_2H_5COOC_2H_5) = 70{,}3\%$.

38. Для нейтрализации 50 г спиртового раствора смеси анилина и фенола потребовалось 103,7 мл 5%-го раствора KOH с плотностью

1,07 г/мл, а при добавлении к такой же порции исходного раствора избытка бромной воды выпало 39,7 г осадка. Определите массовые доли анилина и фенола в исходном растворе.
Ответ. $\omega(C_6H_5NH_2) = 3{,}72\%$, $\omega(C_6H_5OH) = 18{,}8\%$.

39. Рассчитайте массу триметиламина, которую следует растворить в 17,1%-м растворе сульфата алюминия массой 20 г для полного осаждения ионов алюминия.
Ответ. 3,54 г.

40. Некоторое количество диметиламина сожгли в избытке кислорода, продукты сгорания растворили в 106,2 мл раствора KOH с массовой долей 14% и плотностью 1,134 г/мл. Определите объем сожженного амина, если в результате реакции образовалось две соли, а массовая доля гидрокарбоната калия в полученном растворе составила 8%.
Ответ. 2,24 л.

41. Хлороводород пропустили через водный раствор алифатического амина. После этого раствор упарили досуха и получили твердое белое вещество, содержащее 37,17% хлора по массе. При исследовании химических свойств исходного амина установлено, что в реакции с азотистой кислотой выделяется азот. На основании данных условия задачи установите молекулярную и структурную формулы исходного амина, напишите уравнения его реакций с хлороводородом и азотистой кислотой.
Ответ. Бутанамин-2.

42. Соль первичного амина прореагировала с раствором нитрата серебра. В результате реакции выделился бромид серебра и органическое вещество A, в котором содержание азота, кислорода и углерода составляет 25,93%, 44,44% и 22,22% соответственно. Определите молекулярную и структурную формулы вещества A и напишите уравнение реакции получения этого вещества из исходной соли.
Ответ. Этиламмонийнитрат, $(C_2H_5NH_3)NO_3$.

43. После сожжения смеси метиламина и этанола и приведения продуктов сгорания к нормальным условиям было получено 17,92 л газовой смеси, которая в 10 раз тяжелее гелия. Вычислите массовые и молярные доли метиламина и этанола в исходной смеси.
Ответ. $\omega(CH_3NH_2) = 72{,}94\%$, $\omega(C_2H_5OH) = 27{,}06\%$, $\chi(CH_3NH_2) = 80\%$, $\chi(C_2H_5OH) = 20\%$.

44. При сгорании 1,35 г газообразного органического вещества (плотность 2,01 г/л при н. у.) выделилось 1,344 л (н. у.) углекислого газа, 1,89 мл воды и 336 мл (н. у.) азота. При исследовании химических свойств этого вещества установлено, что оно реагирует при комнатной температуре с азотистой кислотой с образованием продукта реакции желтого цвета. Определите молекулярную и структурную формулы исходного органического вещества и напишите уравнения всех упомянутых в условии задачи реакций.
Ответ. C_2H_7N.

Глава 39

АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ

Аминокислоты, пептиды и белки — важнейшие органические вещества клетки.

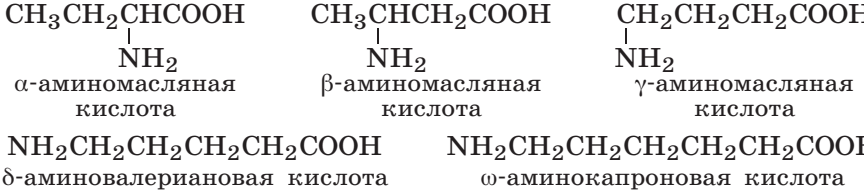
39.1. Аминокислоты

Аминокислоты — органические соединения, содержащие карбоксильную и аминогруппу в составе одной молекулы:

$NH_2-R-COOH$

Классификация аминокислот

1. В зависимости от взаимного расположения функциональных групп различают α-, β-, γ- и т. д. аминокислоты:



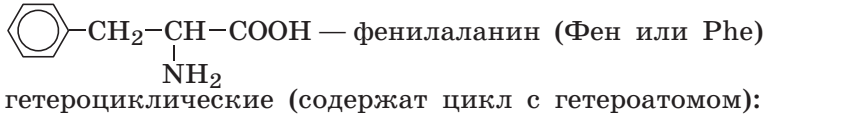
В состав белков входят исключительно α-аминокислоты. Наиболее часто встречаются 20 из них. Все они имеют тривиальные названия и часто записываются в виде трехбуквенных (русских или латинских) обозначений, например:

NH_2CH_2COOH — глицин (Гли или Gly)

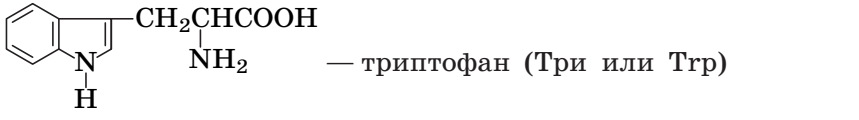
2. В зависимости от характера органического радикала различают:

- алифатические α-аминокислоты:

- ароматические (содержат бензольное кольцо):

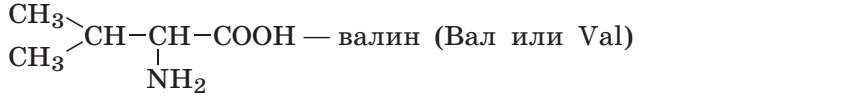


- гетероциклические (содержат цикл с гетероатомом):

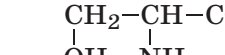


3. В зависимости от полярности органического радикала различают:

- неполярные α-аминокислоты:



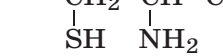
- полярные α-аминокислоты:



$CH_2(OH)-CH(NH_2)-COOH$ — серин (Сер или Ser)

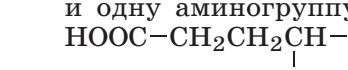
4. В зависимости от кислотно-основных свойств различают:

- нейтральные α-аминокислоты (содержат одну карбоксильную и одну аминогруппу):



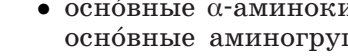
$CH_2(SH)-CH(NH_2)-COOH$ — цистеин (Цис или Cys)

- кислые α-аминокислоты (содержат две карбоксильные группы и одну аминогруппу):



$HOOC-CH_2CH_2CH(NH_2)-COOH$ — глутаминовая кислота (Глу или Glu)

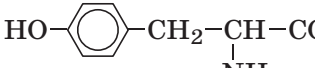
- основные α-аминокислоты (содержат одну карбоксильную и две основные аминогруппы):



$NH_2-(CH_2)_4CH(NH_2)-COOH$ — лизин (Лиз или Lys)

5. В зависимости от возможности синтеза в живом организме аминокислоты делят на заменимые (могут быть синтезированы из других продуктов метаболизма) и незаменимые (не могут синтезироваться в организме в достаточном количестве и должны поступать с пищей).

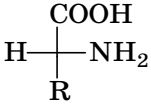
Аминокислоту тирозин называют *условно заменимой*, так как она может синтезироваться в организме только при условии достаточного количества другой аминокислоты — фенилаланина.



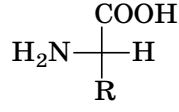
HO-C$_6$H$_4$-CH_2-$CH(NH_2)$-COOH — тирозин (Тир или Tyr)

Стереоизомерия α-аминокислот

Молекулы всех α-аминокислот (за исключением простейшей — глицина) содержат асимметрический атом углерода и могут существовать в виде по меньшей мере двух стереоизомеров (энантиомеров или оптических изомеров):



D-изомер



L-изомер

В состав белков входят исключительно аминокислоты L-ряда.

Получение аминокислот

1. Гидролиз белков. В результате полного гидролиза белков образуется смесь α-аминокислот.

2. Обработка галогенсодержащих карбоновых кислот избытком аммиака:

$CH_3CH(Cl)COOH + 2NH_3 \rightarrow CH_3CH(NH_2)COOH + NH_4Cl$

Химические свойства аминокислот

1. ***Кислотно-основные свойства.***

Приведенные выше формулы аминокислот не соответствуют их истинному строению. Наличие в составе молекулы одновременно и кислотной карбоксильной группы, и основной аминогруппы приводит к их взаимной нейтрализации:

$$H_2N{-}R{-}COOH \rightleftarrows H_3\overset{+}{N}{-}R{-}COO^-$$

Поэтому аминокислоты и в твердом кристаллическом состоянии, и при их растворении в воде существуют в виде диполярных ионов. Для каждой аминокислоты существует значение pH, называемое изоэлектрической точкой (pI), при котором содержание диполярного иона максимально.

Являясь амфотерными соединениями, аминокислоты образуют соли и с кислотами, и с основаниями:

$NH_2CH_2COOH + HCl \rightarrow [NH_3CH_2COOH]Cl$ — гидрохлорид глицина

Реакция в ионной форме:

$\overset{+}{N}H_3CH_2COO^- + H^+ \rightarrow \overset{+}{N}H_3CH_2COOH$ — катионная форма глицина

$NH_2CH_2COOH + NaOH \rightarrow NH_2CH_2COONa + H_2O$ — натриевая соль глицина

Реакция в ионной форме:

$\overset{+}{N}H_3CH_2COO^- + OH^- \rightarrow NH_2CH_2COO^- + H_2O$ — анионная форма глицина

2. ***Реакции по карбоксильной группе.***

Аминокислоты вступают в большинство химических реакций, характерных для обычных карбоновых кислот, например в реакцию этерификации со спиртами. Поскольку эта реакция катализируется кислотами, реагирует не сама аминокислота, а ее катионная форма, и продукт получается в виде соли:

$$CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOH + C_2H_5OH + HCl \xrightarrow{HCl} \left[CH_3\underset{\displaystyle NH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5\right]Cl + H_2O$$

гидрохлорид этилового эфира аланина

Для выделения сложного эфира соль затем обрабатывают раствором гидрокарбоната натрия:

$$\left[CH_3\underset{\displaystyle NH_3}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5\right]Cl + NaHCO_3 \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5 + NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$

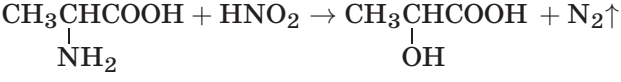
3. ***Реакции по*** $\mathbf{NH_2}$***-группе.***

Аминокислоты вступают во многие реакции, характерные для аминов (реакции алкилирования, ацилирования и др.). Можно показать эти реакции на примере глицина:

$NH_2CH_2COOH + CH_3C(O)Cl \rightarrow \underset{\text{N-ацетилглицин}}{CH_3C(O)NHCH_2COOH} + HCl$

$NH_2CH_2COOH + H_2C{=}O \rightarrow \underset{\text{N-гидроксиметилглицин}}{HOCH_2NHCH_2COOH}$

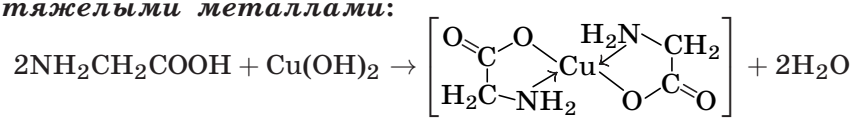
Под действием азотистой кислоты аминокислоты превращаются в гидроксикислоты:



молочная кислота

Реакции с формальдегидом и азотистой кислотой можно использовать для количественного определения аминокислот.

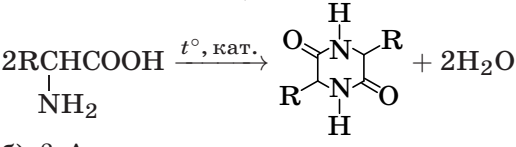
4. ***Образование окрашенных комплексных соединений с тяжелыми металлами*:**



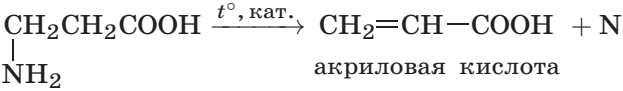
Эта реакция может рассматриваться как качественная на α-аминокислоты.

5. ***Отношение аминокислот к нагреванию.***

а) При нагревании α-аминокислот происходит образование гетероциклических соединений, содержащих два фрагмента аминокислоты (дикетопиперазинов):



б) β-Аминокислоты при нагревании отщепляют аммиак, превращаясь в ненасыщенные кислоты:



акриловая кислота

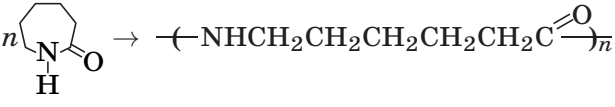
в) Аминокислоты, в которых аминогруппа удалена от карбоксильной группы на три или более атома углерода, при нагревании циклизуются, образуя циклические амиды (лактамы):

ε-аминокапроновая кислота

ε-капролактам

Все эти реакции катализируются кислотами.

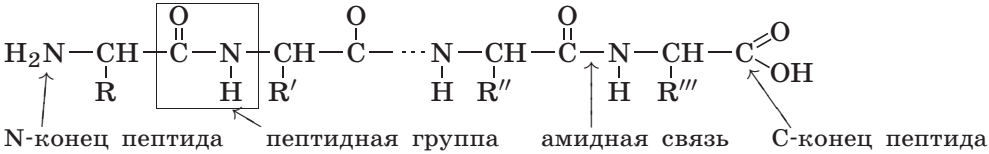
Полимеризацией капролактама получают синтетическое полиамидное волокно капрон:



39.2. Пептиды

Пептидами называют органические соединения, состоящие из фрагментов аминокислот, связанных между собой пептидными (амидными) связями.

Общая формула линейного пептида, состоящего из фрагментов α-аминокислот:



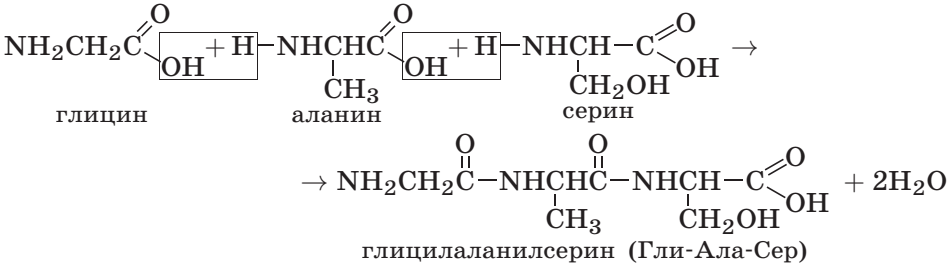
Пептиды, включающие в состав молекулы до 10 остатков аминокислот, называют *олигопептидами* (дипептиды, трипептиды, тетрапептиды и т. д.), более 10 — *полипептидами*.

Многие природные пептиды являются важными биорегуляторами. Проявление физиологической активности пептидов связано с их аминокислотным составом и последовательностью расположения аминокислотных остатков в пептидной цепи.

Синтез пептидов

Получение пептидов — довольно сложная химическая задача. Во-первых, аминокислоты непосредственно не могут взаимодействовать друг с другом с образованием линейных пептидов. Во-вторых, если даже допустить, что можно создать условия образования пептидных связей и взять смесь двух аминокислот (например, глицина и аланина), число возможных синтезированных дипептидов будет четыре — Гли-Ала, Ала-Гли, Гли-Гли и Ала-Ала. Поэтому пептидный синтез (как в лаборатории, так и живом организме) включает несколько операций — защиту лишних функциональных групп, активирование карбоксильной группы, собственно синтез пептидной связи и, наконец, снятие защитных групп. При синтезе пептидов, состоящих из более чем двух фрагментов аминокислот, эти операции приходится повторять неоднократно.

Схему образования пептида можно представить следующим образом:



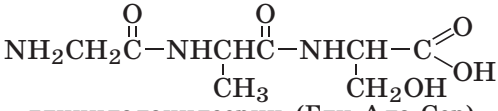
Химические свойства пептидов

Химические свойства пептидов аналогичны свойствам аминокислот — они также обладают амфотерными свойствами, возможны реакции по аминогруппе, по карбоксильной группе, а также химические превращения в органических радикалах.

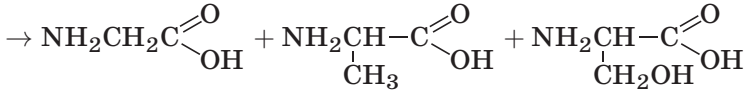
Кроме того, для них характерна реакция ***гидролиза***, которая может протекать в кислой или щелочной среде. В зависимости от характера среды продуктами гидролиза будут соли аминокислот по NH_2-группе или по COOH-группе соответственно.

В присутствии специальных ферментов (пептидаз) в кислых и щелочных средах пептиды гидролизуются до свободных аминокислот или их солей.

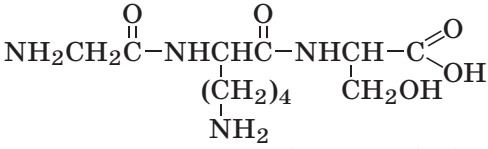
а) Ферментативный гидролиз:



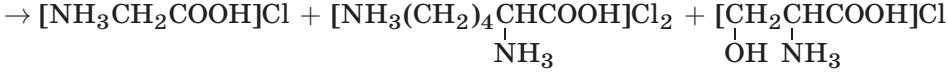
глицилаланилсерин (Гли-Ала-Сер)



б) Гидролиз пептидов в кислой среде:

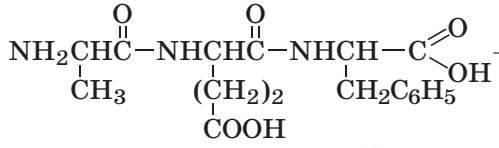


глициллизилсерин (Гли-Лиз-Сер)

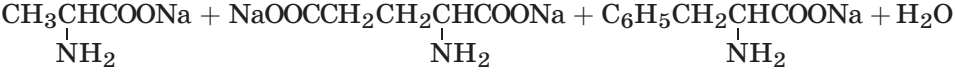


гидрохлорид глицина; дигидрохлорид лизина; гидрохлорид серина

в) Гидролиз пептидов в щелочной среде:



аланилглутамилфенилаланин (Ала-Глу-Фен)



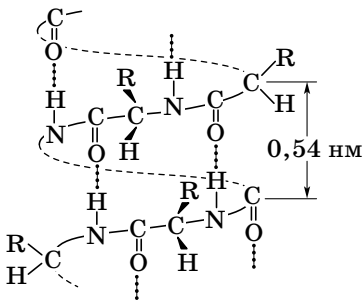
натриевая соль аланина; динатриевая соль глутаминовой кислоты; натриевая соль фенилаланина

39.3. Белки

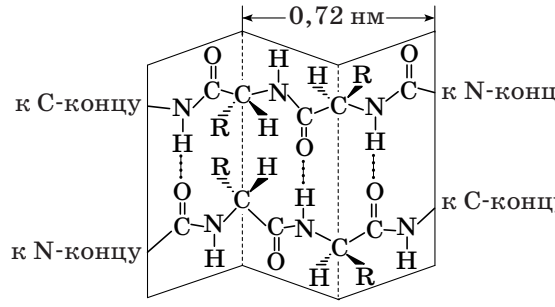
Белки — сложные биополимеры, выполняющие разнообразные функции в живом организме (структурные, ферментативные, поддержания кислотно-основного равновесия и др.).

Первичная структура белка — последовательность фрагментов α-аминокислот в полипептидной цепи.

Вторичная структура белка — α-спираль или β-складчатая структура, образующаяся при помощи водородных связей между фрагментами аминокислот:



α-спираль



β-складчатая структура

Третичная структура белка — клубкообразная структура, формирующаяся за счет водородных связей между удаленными фрагментами аминокислот, электростатических взаимодействий между разноименно заряженными группами (NH_3^+ и COO^-), гидрофобных взаимодействий между радикалами неполярных аминокислот (валина, фенилаланина и др.) и дисульфидных (S–S) связей между фрагментами цистеина.

Многие белки имеют ***четвертичную структуру*** — комплекс нескольких белковых субъединиц, обладающих третичной структурой.

Качественные реакции на белки:

а) Реакция с гидроксидом меди в щелочной среде (биуретовая реакция) — образование окрашенных в красно-фиолетовый цвет комплексных соединений.

б) Реакция с азотной кислотой (ксантопротеиновая реакция) — окрашивание раствора в желтый цвет за счет процесса нитрования бензольных колец фрагментов тирозина.

в) Реакция с солями свинца, серебра или ртути — выпадение серого осадка вследствие образования солей этих металлов с фрагментом –SH аминокислоты цистеина.

Пример решения задачи

Пример. Продукты сгорания 6 г аминокислоты в избытке кислорода пропустили через трубку с P_2O_5, а затем через избыток раствора гидроксида кальция. Масса трубки с P_2O_5 увеличилась на 3,6 г, а масса выпавшего осадка оказалась равной 16 г. Объем газа, оставшегося после поглощения кислорода нагретым медным порошком, составил 896 мл (н. у.). Определите формулу аминокислоты.

Решение:

1. Напишем уравнения химических реакций:

а) $C_xH_yO_zN_k + (x + 0,25y - 0,5z)O_2 \rightarrow$

$$\rightarrow xCO_2 + 0,5yH_2O + 0,5kN_2 + (O_2,\ \text{ост.})$$

б) $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

в) $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$

2. В трубке с P_2O_5 поглощается вода:
   $n(H_2O) = \frac{3,6}{18} = 0,2$ моль;
   $n(H) = 0,4$ моль.
3. Раствор щелочи поглощает CO_2:
   $n(CaCO_3) = \frac{16}{100} = 0,16$ моль;
   $n(CO_2) = n(C) = 0,16$ моль.
4. После поглощения O_2 остается только N_2:
   $n(N_2) = \frac{0,896}{22,4} = 0,04$ моль; $n(N) = 0,08$ моль.
5. Рассчитаем массу кислорода в аминокислоте:
   $m(O) = m(\text{аминокислоты}) - m(C) - m(H) - m(N) =$
   $= 6 - 0,16 \cdot 12 - 0,4 \cdot 1 - 0,08 \cdot 14 = 2,56$ г;
   тогда
   $n(O) = \frac{2,56}{16} = 0,16$ моль.
6. Таким образом, молярное соотношение
   C : H : N : O (в аминокислоте) = 0,16 : 0,4 : 0,08 : 0,16 = 2 : 5 : 1 : 2.
   Следовательно, **искомая формула — $C_2H_5NO_2$**, или NH_2–CH_2–COOH (глицин).

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. К нижеперечисленным пяти веществам допишите еще одно, в результате чего должно получиться три пары изомеров: метиловый эфир глицина, диметиламин, аланин, метиловый эфир аланина, аминомасляная кислота. Напишите формулы всех веществ и укажите пары изомеров.
2. К нижеперечисленным пяти веществам допишите одно, в результате чего должно получиться три пары ближайших гомологов: этилформиат, аланин, *пара*-этилтолуол, этилацетат, диметилбензол. Напишите формулы всех веществ и укажите пары гомологов.
3. Один из изомеров состава $C_7H_7NO_2$ реагирует с натрием, а также с растворами HCl и щелочи. Продукт восстановления другого изомера взаимодействует с растворами кислот. Приведите формулы изомеров и уравнения соответствующих химических реакций.
4. Назовите два исходных вещества и укажите условия реакции, в результате которой образуются следующие соединения (продукты реакции указаны без коэффициентов):
   а) $NH_2CH(CH_3)COONa + CH_3OH$; б) $NH_2CH_2COONa + C_2H_5OH$;
   в) молочная кислота, азот, вода; г) $CO_2 + N_2 + H_2O$;
   д) $NH_2CH_2COONa + NaCl + H_2O$; е) $CH_3NH_2 + K_2CO_3$.
   Напишите уравнения соответствующих химических реакций.
5. Для каждого соединения из группы А напишите все возможные реакции с реагентами из группы Б. Укажите условия протекания реакций и назовите полученные продукты.

Группа А: глюкоза, тринитрат глицерина, глицилглицин, аланин, циклогексанол, глицин, метакриловая кислота.
Группа Б: гидроксид натрия, H_2, соляная кислота, $[Ag(NH_3)_2]OH$, гидроксид натрия, этанол, азотистая кислота, бром, азотистая кислота, пропанол-2.

6. Напишите по два уравнения реакций, относящихся к различным типам (замещения, присоединения и т. д.), приводящих к образованию следующих соединений:

   а) Na-соль глицина; б) гидрохлорид аланина;
   в) тристеароилглицерин; г) диметиламин.

7. Предложите способ идентификации изомеров, отвечающих формулам: $C_2H_5NO_2$; $C_3H_9NO_2$; $C_3H_7NO_2$.
8. Предложите по два реагента, позволяющих различить следующие пары соединений:

   1) фенол, циклогексиламин;
   2) рибоза, гидрохлорид аланина;
   3) глицин, этилацетат;
   4) этиловый эфир аланина, масляная кислота;
   5) глюкоза, аланин.

   Напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания и аналитический эффект (изменение цвета раствора, выпадение осадка и т. д.).
9. Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, уксусный альдегид, глюкозу и аминоуксусную кислоту? Напишите уравнения возможных реакций и опишите их аналитические признаки (образование или растворение осадка, изменение окраски раствора или осадка и т. д.).
10. Предложите способ идентификации перечисленных веществ химическими методами (напишите уравнения химических реакций, укажите наблюдаемые явления — выпадение осадка, изменение окраски, выделение газа и т. п.):

    а) глюкоза, пальмитиновая кислота и тирозин;
    б) глюкоза, дипептид фенилаланилтирозин и ацетат кальция;
    в) рибоза, дипептид глицилглицин и формиат кальция;
    г) глюкоза, тирозин и ацетат кальция;
    д) гидрохлорид глицина, формиат натрия и ацетат натрия;
    е) аланин, глицерин, бутен-2-аль, пропаналь и метаналь;
    ж) этиламмонийхлорид, анилин, аланин и этилформиат;
    з) гидрохлорид валина, гидрохлорид анилина, формиат натрия и ацетат натрия;
    и) ацетат натрия, формиат метиламмония, гидрохлорид анилина и гидрохлорид глицина.

11. Предложите химические способы разделения смеси на составляющие ее компоненты и выделения каждого вещества в чистом виде. Смесь включает: серин, гидрохлорид анилина, ацетат метиламмония, феноксид натрия (все вещества — в твердом виде).
12. Предложите способ осуществления превращений, используя кроме указанных исходных веществ только неорганические вещества, продукты их взаимодействия, а также необходимые катализаторы.

Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их протекания.

а) 1-хлорпропан → аланин;
б) углерод → глицин;
в) карбид кальция → дипептид глицил-аланин;
г) глюкоза → глицин;
д) крахмал → бутиловый эфир аланина;
е) глюкоза → этиловый эфир 2-аминомасляной кислоты;
ж) карбид алюминия, воздух, вода, хлор → глицин.

13. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения, и назовите полученные вещества:

а) $CH_3CH_2CH_2Cl \xrightarrow{NaOH,\,H_2O} X_1 \xrightarrow{KMnO_4,\,H^+} X_2 \xrightarrow[P\,(красн.)]{Cl_2} X_3 \xrightarrow{2NH_3} \rightarrow$ аланин $\xrightarrow{C_2H_5OH,\,HCl} X_4$

б) глюкоза $\xrightarrow{дрожжи} X_1 \xrightarrow{t^\circ,\,CuO} CH_3CHO \xrightarrow{H_2SO_4,\,KMnO_4} X_2 \xrightarrow{P\,(красн.),\,Cl_2} \rightarrow X_3 \longrightarrow$ глицерин

14. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при пропускании через нижеприведенные смеси веществ избытка хлороводорода и последующей обработке полученной реакционной массы избытком водного раствора NaOH:

а) ацетат этиламмония и метиловый эфир глицина;
б) фенол, акриловая кислота и глицин;
в) диэтиламин и пропиловый эфир глицина.

15. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при добавлении серной кислоты в нижеприведенные смеси веществ и последующем нагревании реакционной массы:

а) раствор малых количеств аланина и ацетата натрия в пропаноле-1;
б) раствор малых количеств глицина и пропионата кальция в этаноле;
в) раствор малых количеств метилового эфира валина и ацетата кальция в пропаноле-2.

16. Напишите уравнения химических реакций, проходящих при обработке смеси гидрохлорида аланина, акриловой кислоты и *втор*-бутилацетата избытком водного раствора KOH при нагревании и дальнейшем пропускании в полученную смесь хлороводорода до завершения всех реакций.

17. Какие соединения могут быть получены при насыщении бромоводородом продуктов щелочного гидролиза смеси метилакрилата и этилового эфира тирозина? Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

18. Смесь двух спиртов пропустили над нагретым CuO, затем обработали избытком аммиачного раствора оксида серебра. Органический остаток подвергли хлорированию, а затем обработали избытком аммиака. В результате получили только один органический продукт — аланин. Назовите исходные спирты и приведите уравнения указанных химических реакций.

19. После последовательной обработки смеси двух алкилформиатов водным раствором NaOH при нагревании, хлороводородом, CuO при нагревании, подкисленным раствором перманганата калия органический

остаток обработали хлором, затем аммиаком. В результате получили один органический продукт — валин. Назовите исходные соединения и приведите уравнения соответствующих химических реакций.

20. Напишите структурные формулы всех возможных дипептидов, которые можно получить из приведенных ниже α-аминокислот:

а) фенилаланин (2-амино-3-фенилпропановая кислота) и аспарагин (амид α-аминобутандиовой кислоты);
б) глутаминовая кислота и глицин;
в) валин (2-амино-3-метилбутановая кислота) и тирозин (2-амино-3-(4-гидроксифенил)-пропановая кислота);
г) лизин (2,6-диаминогексановая кислота) и серин (2-амино-3-гидроксипропановая кислота).

Для одного из них приведите уравнения химических реакций, происходящих при обработке водными растворами NaOH и HCl в условиях: 1) комнатной температуры; 2) при нагревании.

21. Вычислите массу 15%-го раствора аминоуксусной кислоты (глицина), которую можно получить из 15 г уксусной кислоты двухстадийным синтезом, если выход на каждой стадии составляет 60%.
Ответ. 45 г.

22. Трипептид сожгли в избытке кислорода, продукты сгорания пропустили через избыток раствора гидроксида кальция. Количества исходного трипептида и полученного осадка находились в мольном соотношении 1 : 8 (а); 1 : 10 (б); 1 : 17 (в); 1 : 22 (г). Предложите две возможные структурные формулы исходного трипептида. Для одного из них напишите уравнения химических реакций с водными растворами KOH и HBr на холоде и при нагревании.

23. 150 г раствора аминоуксусной кислоты с массовой долей кислоты 30% смешали с 100 г раствора гидроксида натрия с $\omega(NaOH) = 3\%$. Определите массовые доли веществ в конечном растворе.
Ответ. $\omega(NH_2CH_2COONa) = 2{,}91\%$, $\omega(NH_2CH_2COOH) = 15{,}73\%$.

24. После растворения 0,1 моль α-аминокислоты в 69,56 мл раствора соляной кислоты с $\omega(HCl) = 10\%$ и плотностью 1,048 г/мл массовая доля хлорид-ионов в растворе уменьшилась до 8,68%. Установите молекулярную и структурную формулы исходной аминокислоты, напишите уравнение реакции этой аминокислоты с соляной кислотой и раствором гидроксида калия.
Ответ. Аланин.

25. В 200 мл раствора натриевой соли глицина с массовой долей 9,7% и плотностью 1 г/мл пропустили 6,72 л галогеноводорода с плотностью 1,63 г/л (н. у.). Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(NH_2CH_2COOH) = 3{,}55\%$, $\omega(NH_2CH_2COONa) = 5{,}29\%$.

26. 17,40 г метилового эфира дипептида, содержащего остатки только одной аминокислоты, нагрели с 104,48 мл раствора соляной кислоты с $\omega(HCl) = 10\%$ и плотностью 1,0480 г/мл. После завершения реакции массовая доля соляной кислоты в растворе составила 2,876%. Установите молекулярную и структурную формулы исходного эфира и напишите уравнение реакции исходного эфира дипептида с соляной кислотой при нагревании.
Ответ. Метиловый эфир аланилаланина.

27. К 500 г раствора серина с массовой долей 4,2% добавили 25 г раствора NaOH с массовой долей 48%. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(CH_2(OH)CH(NH_2)COONa) = 4{,}84\%$, $\omega(NaOH) = 0{,}76\%$.
28. Смесь рибозы и аланина сожгли в избытке кислорода. Продукты сгорания пропустили через избыток водного раствора гидроксида кальция, при этом выпало 55 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях, если при обработке исходной смеси азотистой кислотой выделилось 2,24 л (н. у.) газа.
Ответ. $\omega(CH_3CH(NH_2)COOH) = 54{,}27\%$, $\omega(C_5H_{10}O_5) = 45{,}73\%$.
29. Смесь массой 32,2 г, состоящая из пропиламина, глицина и этилацетата, может прореагировать с 4,93 л (н. у.) хлороводорода. Эта же смесь может прореагировать с 200 мл 1,5 М раствора КОН. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.
Ответ. $\omega(C_2H_5O_2N) = 23{,}29\%$, $\omega(C_3H_9N) = 21{,}99\%$, $\omega(C_4H_8O_2) = 54{,}72\%$.
30. При обработке смеси гидрохлорида анилина и бензойной кислоты избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделилось 1,12 л газа (н. у.). При сжигании образовавшегося анилина в избытке кислорода образовалось 336 мл азота. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(C_6H_5NH_3Cl) = 61{,}42\%$, $\omega(C_6H_5COOH) = 38{,}58\%$.
31. Смесь дезоксирибозы и глицина сожгли в избытке кислорода. После приведения к н. у. объем газообразных продуктов сгорания составил 16,8 л. При обработке такого же количества исходной смеси избытком $[Ag(NH_3)_2]OH$ образовалось 21,6 г осадка. Определите состав исходной смеси в массовых долях.
Ответ. $\omega(C_5H_{10}O_4) = 64{,}11\%$, $\omega(C_2H_5NO_2) = 35{,}89\%$.
32. К 100 г водного раствора глицина добавили 40,43 мл водного раствора этанола с массовой долей спирта 96% и плотностью 0,8 г/мл. Найдите массовую долю кислоты в исходном растворе, если оба вещества прореагировали полностью. Укажите условия протекания данной реакции.
Ответ. $\omega(CH_2(NH_2)COOH) = 50{,}625\%$.
33. К 80 г водного раствора, содержащего равные массы хлорида метиламмония и гидросульфата глицина, добавили 200 мл раствора КОН с молярной концентрацией 4 моль/л и плотностью 1,18 г/мл. Полученную смесь нагрели до полного удаления газообразного продукта. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе, если суммарное количество веществ в исходной смеси было равно 0,2 моль.
Ответ. $\omega(KCl) = 3{,}43\%$, $\omega(K_2SO_4) = 3{,}15\%$, $\omega(KOH) = 8{,}76\%$, $\omega(NH_2CH_2COOK) = 2{,}04\%$.
34. Метиловый эфир аланина массой 4,12 г прокипятили с 10,5 мл 20%-го раствора гидроксида калия ($\rho = 1{,}2$ г/мл). Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.
Ответ. $\omega(KOH) = 1{,}67\%$, $\omega(CH_3CH(NH_2)COOK) = 30{,}38\%$, $\omega(CH_3OH) = 7{,}66\%$.
35. Образец аминокислоты, входящей в состав белков, массой 4,68 г сожгли в избытке кислорода. При этом выделилось 3,96 г воды и 5,376 л (н. у.) газовой смеси, объем которой уменьшился в 6 раз после пропускания через избыток раствора щелочи. Оставшая-

ся смесь газов имела относительную плотность по водороду 15. Определите формулу аминокислоты.
Ответ. Валин.

36. Продукты сгорания 12 г аминокислоты в избытке кислорода пропустили через трубку с P_2O_5, а затем через избыток раствора гидроксида кальция. Масса трубки с P_2O_5 увеличилась на 7,2 г, а масса выпавшего осадка составила 32 г. Объем газа, оставшегося после пропускания непоглощенной щелочью газовой смеси над избытком раскаленной меди, равен 1792 мл (н. у.). Определите формулу аминокислоты.
Ответ. Глицин.

37. При кислотном гидролизе дипептида образовалась смесь хлороводородных солей лизина и фенилаланина общей массой 6,31 г. Вычислите массы веществ, которые образовались бы при проведении гидролиза такого же образца дипептида в присутствии избытка KOH.
Ответ. $m(NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)COOK) = 2{,}76$ г;
$m(KOOCCH(NH_2)CH_2C_6H_5) = 3{,}945$ г.

38. При полном гидролизе дипептида 12%-м раствором NaOH с плотностью 1,02 г/мл из раствора выделили 22,2 г соли, в которой массовая доля натрия равна 20,72%. Назовите дипептид и определите его массу, а также объем израсходованного раствора щелочи.
Ответ. Аланилаланин; 16 г; 65,36 мл.

39. При сжигании дипептида массой 2,64 г получено 1,792 л углекислого газа (н. у.), 1,44 г воды и 448 мл азота (н. у.). При гидролизе этого вещества в присутствии соляной кислоты образовалась только одна соль. Установите молекулярную и структурную формулы дипептида и напишите уравнение его гидролиза в присутствии соляной кислоты.
Ответ. Глицилглицин.

40. При растворении одноосновной насыщенной аминокислоты в избытке раствора гидроксида натрия было получено соединение, в котором отношение массовых долей натрия и углерода как элементов равно 0,4792. Установите молекулярную формулу исходного соединения и предложите одну из возможных структурных формул его изомера, для которого возможна реакция гидролиза. Напишите уравнения соответствующих реакций с указанием условий их протекания.
Ответ. Аланин.

Глава 40

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕОЗИДЫ. НУКЛЕОТИДЫ. НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

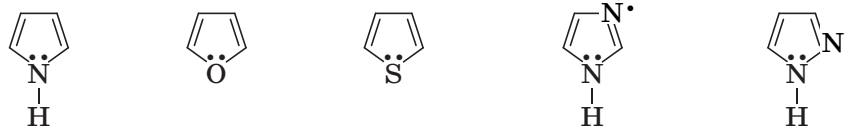
40.1. Гетероциклические соединения (гетероциклы)

Гетероциклическими называют органические соединения циклического строения, в состав циклов которых входят атомы других элементов (гетероатомы).

В зависимости от размера цикла гетероциклические соединения подразделяют на трехчленные, четырехчленные, пятичленные, шестичленные и т. д.; в зависимости от природы гетероатома — на азотсодержащие, кислородсодержащие, серосодержащие и т. д.; в зависимости от степени насыщенности — на насыщенные (не содержащие кратных связей в цикле), ненасыщенные (содержащие кратные связи в цикле) и ароматические (цикл которых содержит ароматическую электронную систему).

В предыдущих главах мы уже встречались с рядом гетероциклических систем: эпоксидами — трехчленными насыщенными гетероциклами с атомом кислорода; лактонами и лактамами — продуктами циклизации гидрокси- и аминокислот (насыщенные кислород- и азотсодержащие гетероциклы); циклическими полуацеталями — таутомерными формами гидроксиальдегидов и моносахаридов.

Наиболее важными пятичленными ароматическими гетероциклами (многие их производные играют существенную биологическую роль или применяются в качестве лекарственных препаратов) являются пиррол, фуран, тиофен, имидазол и пиразол:

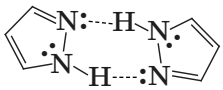


пиррол фуран тиофен имидазол пиразол

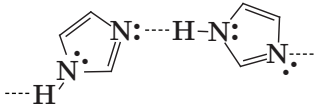
Ароматическая система в этих соединениях формируется за счет четырех *p*-электронов π-связей и электронной пары гетероатома. Поэтому, например, пиррол практически не проявляет осно́вных свойств, в то время как за счет обеднения атома азота электронами для него характерны слабые кислотные свойства и он может образовывать соли с активными металлами.

В молекулах имидазола и пиразола имеется по два атома азота. Неподеленная электронная пара одного атома входит в ароматическую систему, как в пирроле (пиррольный азот), а пара второго свободна, поэтому эти два соединения проявляют амфотерные свойства. Для них характерно образование межмолекулярных

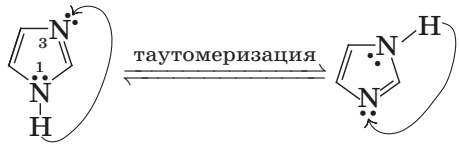
водородных связей, а также проявление ***таутомерии*** — миграции атома водорода от одного азота к другому и обратно.



межмолекулярные водородные связи в пиразоле



линейные ассоциаты в имидазоле



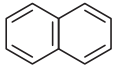
Из шестичленных ароматических азотсодержащих гетероциклов в биологически важных молекулах чаще всего встречаются системы пиридина и пиримидина:

пиридин

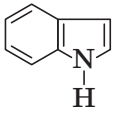
пиримидин

Оба вещества проявляют осно́вные свойства, образуя соли с кислотами. Фрагмент пиридина входит в состав ряда витаминов (B_1, B_6, PP) и важных биорегуляторов. Кольцо пиримидина содержится в пиримидиновых нуклеиновых основаниях.

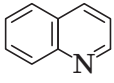
Конденсированными называют полициклические соединения, в молекулах которых имеются связи, общие для двух или более циклов. К таким соединениям относятся, например, нафталин — два конденсированных бензольных кольца; индол — кольцо пиррола, конденсированное с бензолом; хинолин — кольцо пиридина, конденсированное с бензолом.



нафталин

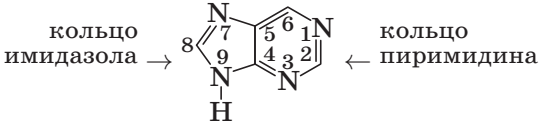


индол



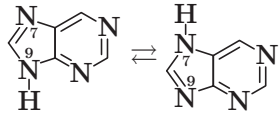
хинолин

Наиболее важным с биологической точки зрения конденсированным ароматическим гетероциклическим соединением является ***пурин*** (обратите внимание на особый порядок нумерации атомов в молекуле пурина):



пурин

Пурин проявляет слабые кислотные и слабые основные свойства, и для него характерна таутомерия — миграция протона между 9-м и 7-м атомами цикла:

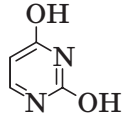


40.2. Нуклеиновые основания

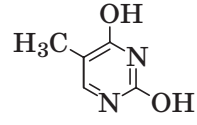
Нуклеиновыми основаниями называют азотсодержащие гетероциклические соединения, входящие в состав нуклеиновых кислот.

В зависимости от гетероцикла, лежащего в основе молекулы, нуклеиновые основания делятся на пиримидиновые и пуриновые. К пиримидиновым основаниям относятся урацил, тимин и цитозин, к пуриновым — аденин и гуанин. Урацил входит только в состав РНК, тимин — в основном в ДНК, остальные содержатся и в РНК, и в ДНК. Аналогично аминокислотам, для нуклеиновых оснований приняты сокращенные обозначения из первых трех букв их латинских названий.

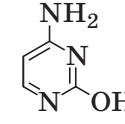
Пиримидиновые нуклеиновые основания:



урацил (Ura)
(2,4-дигидрокси-
пиримидин)

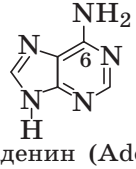


тимин (Thy)
(2,4-дигидрокси-
5-метилпиримидин)

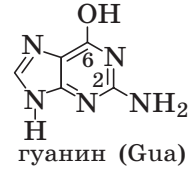


цитозин (Cyt)
(4-амино-2-гидрокси-
пиримидин)

Пуриновые нуклеиновые основания:

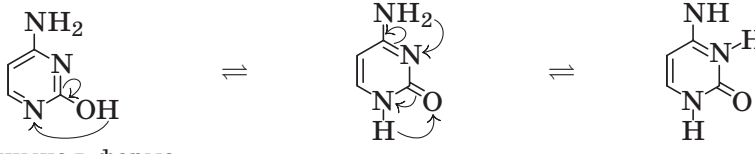


аденин (Ade)
6-аминопурин



гуанин (Gua)
2-амино-6-гидроксипурин

Все эти соединения обладают амфотерными свойствами и могут существовать в виде нескольких таутомерных форм, например:



лактимная форма
(гидрокси-цитозин)

лактамная форма
(оксо-цитозин)

иминная форма
(цитозин)

40.3. Нуклеозиды

Нуклеозиды — N-гликозиды, образованные углеводами и азотистыми основаниями. Большинство природных нуклеозидов образовано D-рибозой (рибонуклеозиды) или D-дезоксирибозой (дезоксирибонуклеозиды) в β-фуранозной форме. Пиримидиновые основания образуют гликозидную связь с участием первого атома азота, пуриновые — девятого.

Названия нуклеозидов производятся от названия нуклеинового основания с суффиксом «-идин» (для пиримидиновых) или суффиксом «-озин» (для пуриновых) нуклеозидов. В случае дезоксирибозы добавляется префикс «дезокси-». В формулах нуклеозидов атомы углерода в углеводном фрагменте нумеруют цифрами со штрихом.

Для сокращенного названия нуклеозидов используется первая буква латинского названия нуклеинового основания (с добавлением буквы «d» в случае дезоксирибозы), например:

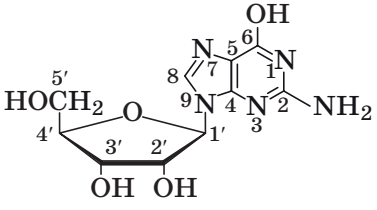
урацил + рибоза = уридин (U);

гуанин + рибоза = гуанозин (G);

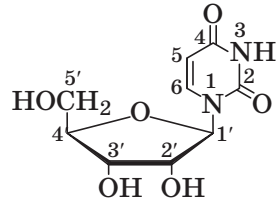
аденин + дезоксирибоза = дезоксиаденозин (dA);

тимин + дезоксирибоза = тимидин (dT).

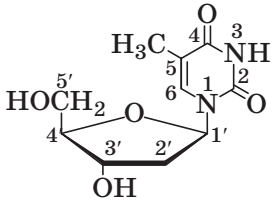
Название «дезокситимидин» обычно не используют, а в случае РНК нуклеозид называют риботимидином.



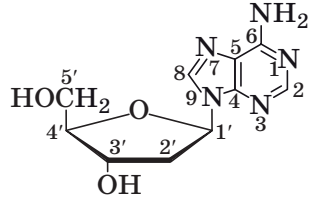
гуанозин (G)



уридин (U)



тимидин (dT)



дезоксиаденозин (dA)

Нуклеозиды хорошо растворяются в воде, относительно устойчивы к действию кислот, но легко гидролизуются при нагревании в кислой среде. Пиримидиновые нуклеозиды более устойчивы к гидролизу по сравнению с пуриновыми.

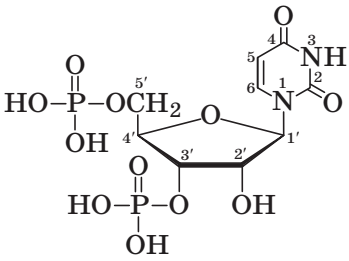
40.4. Нуклеотиды

Нуклеотиды — сложные эфиры нуклеозидов и фосфорных кислот.

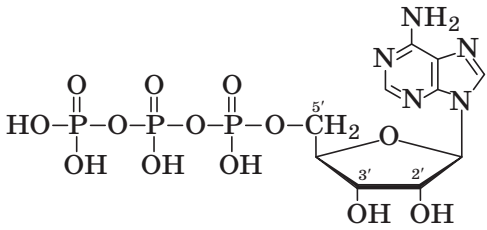
Структура каждого нуклеотида включает остатки гетероциклического основания, моносахарида (рибозы или дезоксирибозы)

и фосфорной кислоты. В зависимости от природы углеводного остатка различают рибонуклеотиды и дезоксирибонуклеотиды.

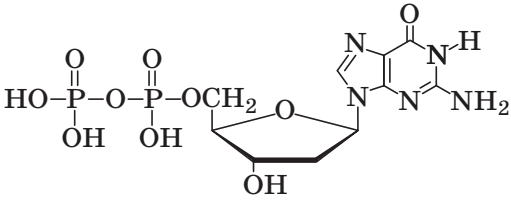
Фосфорная кислота этерифицирует, как правило, гидроксильные группы в положениях 5′ и 3′ углеводного фрагмента.



уридин-3′,5′-дифосфат



аденозин-5′-трифосфат (АТФ)



дезоксигуанозин-5′-дифосфат

Нуклеотиды могут подвергаться гидролизу. В присутствии сильных кислот N-гликозидная связь гидролизуется легко, сложноэфирная при этом проявляет относительную устойчивость. В щелочной среде, наоборот, бóльшую устойчивость проявляет гликозидная связь, в то время как сложноэфирная легко гидролизуется.

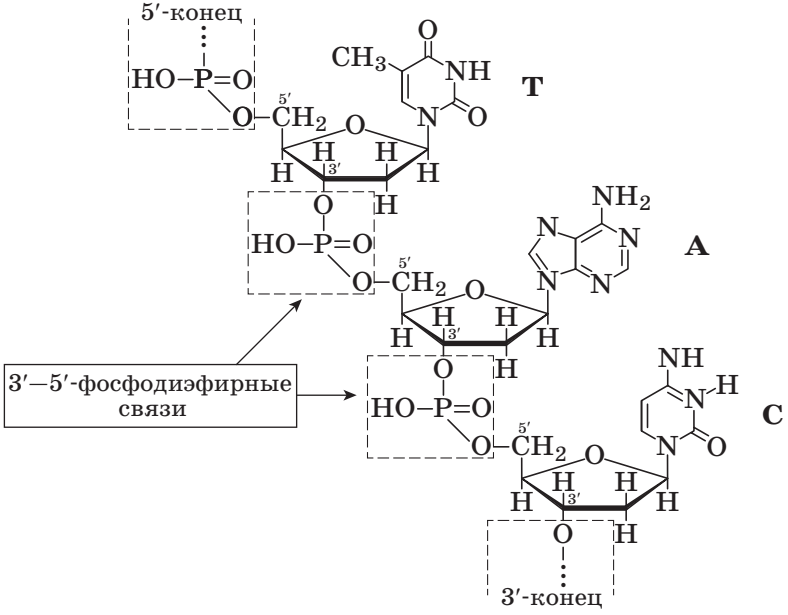
40.5. Нуклеиновые кислоты

Нуклеиновые кислоты являются биополимерами, построенными из мономерных единиц — нуклеотидов. Нуклеиновые кислоты занимают важное место в жизнедеятельности живых организмов. Они являются хранителями и передатчиками генетической информации, управляют биосинтезом белков.

Основная масса *дезоксирибонуклеиновой кислоты* (ДНК) локализуется в ядрах клеток; каждая молекула ДНК упаковывается в отдельную хромосому. Общая длина всех молекул ДНК всех хромосом клетки — 1,74 м. ДНК отвечает за кодирование, хранение и воспроизведение генетической информации.

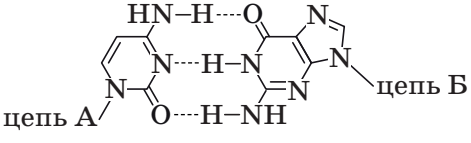
Последовательностью мононуклеотидов в молекуле ДНК зашифрована структура всех видов *рибонуклеиновой кислоты* (РНК), необходимой для синтеза белка, а также структура белков, обеспечивающих развитие и жизнедеятельность данного живого организма. РНК локализуется в рибосомах и протоплазме клеток и отвечает за считывание, перенос и передачу наследственной информации.

Первичную структуру нуклеиновых кислот составляет последовательность мононуклеотидных фрагментов, связанных 3′–5′-фосфодиэфирными связями (их последовательность изображают, начиная с 5′-конца и заканчивая 3′-концом в направлении 5′ → 3′). Причем принято изображать у первого нуклеотида фосфатный остаток на 5′-конце, а у последнего нуклеотида — свободную ОН-группу у 3′-углеродного атома пентозы.

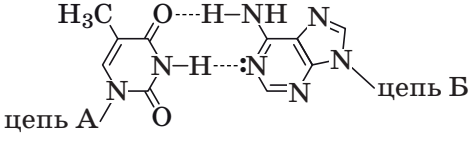


Под вторичной структурой нуклеиновых кислот понимают пространственную организацию их полинуклеотидных цепей. Для большинства ДНК — это двухспиральная структура, хотя сейчас известны и другие пространственные формы ДНК.

Согласно ***модели Уотсона—Крика***, молекула ДНК состоит из двух правозакрученных относительно общей оси полинуклеотидных цепей, образующих двойную спираль. Нуклеиновые основания обращены внутрь спирали, и их плоскости практически перпендикулярны ее оси. На один виток спирали приходится десять нуклеиновых оснований. Между пуриновым основанием одной цепи и пиримидиновым основанием другой возникают водородные связи, и они составляют *комплементарные пары*:



цитозин–гуанин (C≡G)



тимин–аденин (T=A)

Комплементарность нуклеиновых оснований — один из видов взаимодействия, стабилизирующих двойную спираль. Вторым фак-

тором стабилизации вторичной структуры ДНК является ***стэкинг-взаимодействие*** между фрагментами нуклеиновых оснований. Стэкинг-взаимодействия (от англ. *стэкинг* — укладывание в стопки) возникают между плоскими циклами нуклеиновых оснований, расположенных параллельно друг другу, за счет взаимного перекрывания их *p*-электронных ароматических систем.

В отличие от ДНК, РНК состоит из одной цепи, не формирует двойных спиралей по всей длине, а образует лишь небольшие участки со спаренными основаниями, которые могут спирализоваться.

Пример решения задачи

Пример. Образец двухцепочечной ДНК сожгли в избытке кислорода и получили газовую смесь, содержащую по объему 46,97% оксида углерода(IV) и 9,125% азота. Определите соотношение числа остатков аденина и гуанина, входящих в состав этой ДНК, если известно, что обе цепи имеют одинаковую длину и все азотистые основания строго комплементарны.

Решение:

1. В молекуле ДНК тимин комплементарен аденину, а цитозин — гуанину, следовательно, число фрагментов тимина ($C_5H_6N_2O_2$) равно числу фрагментов аденина ($C_5H_5N_5$), а число фрагментов цитозина ($C_4H_6N_3O$) — числу фрагментов гуанина ($C_5H_5N_5O$). Пусть количество вещества фрагментов аденина в сожженном веществе равно x моль, а число фрагментов гуанина — y моль. На одну комплементарную пару приходится два остатка дезоксирибозы ($C_5H_{10}O_4$), по одному в каждой цепи. Один комплементарный фрагмент с аденином содержит 20 атомов углерода и 7 атомов азота, а один комплементарный фрагмент с гуанином — 19 атомов углерода и 8 атомов азота. Напишем уравнения реакций, соответствующие горению каждого комплементарного фрагмента:

$$\underset{x}{\text{дезоксирибоза–тимин...аденин–дезоксирибоза}} + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{20x}{20CO_2} + \underset{3{,}5x}{3{,}5N_2}$$

$$\underset{y}{\text{дезоксирибоза–цитозин...гуанин–дезоксирибоза}} + O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{19y}{19CO_2} + \underset{4y}{4N_2}$$

2. Пусть количество вещества полученной газовой смеси равно 100 моль, тогда $n(CO_2) = 46{,}97$ моль, а $n(N_2) = 9{,}125$ моль. Составим систему уравнений и решим ее:

$$\begin{array}{r|l} 20x + 19y = 46{,}97 & x = 1{,}08, \\ 3{,}5x + 4y = 9{,}125 & y = 1{,}34. \end{array}$$

$$x : y = 1{,}08 : 1{,}34 = 1 : 1{,}2$$

$$\boldsymbol{N}\textbf{(аденина)} : \boldsymbol{N}\textbf{(гуанина)} = \mathbf{1 : 1{,}2}.$$

Задачи и упражнения для самостоятельного решения

1. Напишите структурную формулу уридин-3′,5′-дифосфата. Укажите N-гликозидную и сложноэфирные связи. Напишите уравнение реакции полного гидролиза этого нуклеотида.
2. Напишите структурную формулу уридин-5′-дифосфата и укажите N-гликозидную и сложноэфирные связи. Напишите уравнение реакции полного гидролиза этого нуклеотида.
3. Напишите структурную формулу аденозин-5′-дифосфата. Укажите N-гликозидную и сложноэфирные связи. Напишите уравнение реакции полного гидролиза этого нуклеотида.
4. Напишите структурную формулу дезоксицитидин-5′-дифосфата. Укажите N-гликозидную и сложноэфирные связи. Напишите уравнение реакции полного гидролиза этого нуклеотида.
5. В результате сжигания образца двухцепочечной ДНК образовалось 54,88 мл оксида углерода(IV) и 10,36 мл азота. Определите соотношение числа остатков тимина и цитозина, входящих в состав этой ДНК, если известно, что обе цепи имеют одинаковую длину и все азотистые основания строго комплементарны.
   Ответ. N(тимина) : N(цитозина) = 1,5 : 1.
6. Образец двухцепочечной ДНК сожгли в избытке кислорода и получили газовую смесь, содержащую по объему 33% оксида углерода(IV) и 6,45% азота. Определите соотношение числа остатков аденина и гуанина, входящих в состав этой ДНК, если известно, что обе цепи имеют одинаковую длину и все азотистые основания строго комплементарны.
   Ответ. N(аденина) : N(гуанина) = 0,7 : 1.

Глава 41

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Если молекулярная масса соединения превышает 10 000 Да, то такое соединение относится к высокомолекулярным. Большинство высокомолекулярных соединений — полимеры.

Полимеры — вещества, молекулы которых состоят из множества повторяющихся структурных звеньев, соединенных между собой химическими связями. Известно два основных способа получения полимеров — полимеризация и поликонденсация.

Реакция полимеризации — химический процесс соединения множества исходных молекул низкомолекулярного вещества (*мономера*) в одну крупную молекулу полимера. В реакцию полимеризации могут вступать соединения, содержащие кратные связи. Если молекулы мономера одинаковые, процесс называется *гомополимеризацией*, если различные — *сополимеризацией*.

Пример гомополимеризации:

$n CH_2{=}CH_2 \rightarrow -(-CH_2{-}CH_2-)_n-$

Пример сополимеризации:

$n CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + n CH_2{=}CHC_6H_5 \rightarrow$

$\rightarrow -[-CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_6H_5)-]_n-$

Фрагмент структуры, заключенный в скобках, называется *элементарным* (*структурным*) *звеном*, а число n в формуле полимера — *степенью полимеризации*.

Реакция поликонденсации — химический процесс соединения множества исходных молекул мономера в одну крупную молекулу полимера, сопровождающийся образованием побочного низкомолекулярного продукта (чаще всего воды). Как и в случае полимеризации, здесь также можно выделить реакции гомополиконденсации и сополиконденсации.

Пример гомополиконденсации:

$n C_6H_{12}O_6 \rightarrow -(-C_6H_{10}O_5-)_n- + n H_2O$

Пример сополиконденсации:

$n HO{-}CH_2CH_2{-}OH + n HOOC{-}C_6H_4{-}COOH \rightarrow$

$\rightarrow -[-O{-}CH_2CH_2{-}O{-}C(O){-}C_6H_4{-}C(O)-]_n- + 2n H_2O$

По происхождению полимеры делят на природные (биополимеры) и синтетические. К *природным полимерам*, которые также называют *биополимерами*, относятся полисахариды (крахмал, целлюлоза), белки, нуклеиновые кислоты. Среди *синтетических полимеров* выделяют волокна, каучуки, пластмассы.

Важной характеристикой полимера является *стереорегулярность* — одинаковая (или разная, но чередующаяся в определенной последовательности) конфигурация элементарного звена.

Таблица 41.1

Химические волокна

Сырье	Путь получения	Продукт	Применение
Древесная целлюлоза, уксусный ангидрид	Этерификация природного полимера	Диацетилцеллюлоза и триацетилцеллюлоза (ацетатное волокно)	Изготовление тканей
Древесная целлюлоза, сероуглерод, щелочь	Ксантогенирование природного полимера	Целлюлоза (вискозное волокно)	Изготовление тканей, искусственной кожи (кирзы), автомобильного корда
Терефталевая кислота, этиленгликоль	Сополиконденсация	Полиэтилентерефталат, полиэфирное волокно (лавсан)	Изготовление бытовых и технических тканей (транспортные ленты, рукава), бутылок для напитков
Капролактам	Гомополиконденсация	Полиамид капроновой кислоты, полиамидное волокно (капрон)	Изготовление обивочных тканей, автомобильного корда, ковров
Гексаметилендиамин и адипиновая кислота	Сополиконденсация	Полиамидное волокно (нейлон)	
Акрилонитрил	Полимеризация	Полиакрилонитрил	Изготовление тканей

Волокна — это полимеры линейного строения, которые пригодны для изготовления нитей, жгутов, текстильных материалов (табл. 41.1). Они могут иметь как природное, так и синтетическое происхождение.

Природные волокна бывают растительными (хлопок, лен, пенька), животными (шерсть, шелк) и минеральными (асбест).

Химические волокна подразделяют на *искусственные*, которые получают из природных полимеров или продуктов их переработки, и *синтетические*, изготавливаемые из синтезируемых низкомолекулярных веществ.

Каучуки (эластомеры) — продукты полимеризации алкадиенов и их производных. *Натуральный каучук* получают из млечного сока растения гевеи, растущего в Юго-Восточной Азии и Южной Америке. Это линейный полимер стереорегулярного строения, мономером которого является изопрен (метилбутадиен-1,3). Элементарные звенья натурального каучука имеют *цис*-конфигурацию. Полимер с *транс*-конфигурацией элементарного звена называется гуттаперчей (см. с. 320).

Огромным прорывом для развития техники стала разработка технологии получения *синтетических каучуков*, которые несмотря на проигрыш натуральным в эластичности обладают массой других преимуществ (табл. 41.2).

Таблица 41.2

Синтетические каучуки

Название	Сырье (мономеры)	Тип реакции, стереорегулярность продукта	Важнейшие свойства и применение
Бутадиеновый	Бутадиен-1,3	Полимеризация, нестереорегулярен	Водо- и газонепроницаемость, по эластичности уступает природному. Для производства кабелей, обуви, предметов быта
Дивиниловый	Бутадиен-1,3	Полимеризация, стереорегулярен	По износоустойчивости превосходит природный. В производстве шин
Изопреновый	Метилбутадиен-1,3	Полимеризация, стереорегулярен	По износоустойчивости сравним с природным. В производстве шин
Хлоропреновый	2-Хлорбутадиен-1,3	Полимеризация, стереорегулярен	Устойчив к воздействию высоких температур, бензинов и масел. Для производства кабелей, трубопроводов для перекачки бензина и нефти
Бутадиен-стирольный	Бутадиен-1,3 и стирол	Сополимеризация, нестереорегулярен	Недостаточная жароустойчивость, газонепроницаемость. В производстве лент транспортеров, автокамер

Каучуки могут подвергаться *вулканизации*. При этом каучук нагревают с серой (до 8% от массы), в результате чего происходит *сшивание* полимерных цепей за счет образования дисульфидных мостиков, что приводит к увеличению прочности, устойчивости к истиранию материала, кроме того каучук становится более стойким к воздействию органических растворителей.

Пластмассы — материалы на основе полимеров, способные при нагревании приобретать заданную форму и сохранять ее после охлаждения (табл. 41.3). В состав пластмасс, помимо главного компонента — полимера, могут вводиться стабилизаторы, пластификаторы и красители. Стабилизаторы повышают стойкость к свету, теплу, воздействию кислорода. Пластификаторы улучшают эластичность, морозостойкость и огнестойкость. Красители используют для придания оттенка изделию.

Пластмассы делят на две группы: термопластичные и термореактивные. *Термопластичные полимеры*, или термопласты, обратимо твердеют и размягчаются. Их можно обрабатывать или перерабатывать методом литья под давлением, вакуумной формовкой, прессованием. У *термореактивных полимеров*, или реактопластов, в процессе формования изделия происходит сшивка макромолекул, и полимер твердеет, его дальнейшая переработка невозможна.

Таблица 41.3

Свойства и применение пластмасс

Название полимера	Мономер	Свойства	Применение
Полиэтилен	Этен	Термопластичен, стереорегулярен (при получении ионной полимеризацией), нестереорегулярен (при радикальной), тонкие пленки прозрачны	Производство различных пакетов для хозяйственного использования, труб, игрушек, шприцев
Полипропилен	Пропен	Термопластичен, стереорегулярен, более высокая температура размягчения по сравнению с полиэтиленом	Изготовление изоляции, деталей машин, медицинской техники, в коммунальном хозяйстве (трубы)
Поливинилхлорид	Винилхлорид (хлорэтен)	Термопластичен, стереорегулярен, с высокой химической стойкостью, трудногорюч, при пониженной температуре становится хрупким	Изготовление деталей химической аппаратуры, шлангов, изоляционных и пленочных материалов, линолеума
Полистирол	Стирол	Термопластичен, стереорегулярен, почти прозрачен	Изготовление деталей радиоаппаратуры, облицовочных плит, посуды, игрушек
Поливинилацетат	Винилацетат	Пространственная структура, нестереорегулярен	Покрытие ткани, бумаги — виниловые обои, моющиеся обои, изготовление водоэмульсионных красок, клеев, шпатлевок
Фенолформальдегидная смола	Фенол и формальдегид	Образуются молекулы линейной и пространственной структуры, термореактивный полимер, при нагревании разлагается	Изготовление лаков, клеев, бытовых приборов, в строительстве — пенопластов
Тефлон	Тетрафторэтен	Линейное строение, симметричная структура (при получении свободнорадикальной полимеризацией)	Изготовление электроизоляторов, покрытия для домашней посуды, применение в атомной промышленности
Полиметилметакрилат	Метилметакрилат	Разветвленное строение, нерегулярная структура (при получении свободнорадикальной полимеризацией)	Производство листов и пленок, зубных протезов, применение в качестве органического стекла, имитирующего минеральное

Глава 42

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Основными источниками сырья для промышленности органического синтеза являются природный газ, попутные нефтяные газы, нефть, каменный уголь.

Природный газ на 90% и более состоит из метана, другими его составляющими являются этан, пропан и бутан. Природный газ используется как топливо, в органическом синтезе на его основе получают ацетилен, этилен, уксусную кислоту, красители, медикаменты.

Попутные нефтяные газы находятся в породе над нефтью или растворены в ней под давлением. В их составе по сравнению с природным газом содержится больше гомологов метана. Они также применяются как топливо и используются в органическом синтезе. При разделении на фракции из попутных газов выделяют газовый бензин (пентан и гексан), пропано-бутановую смесь и сухой газ (метан и этан).

Нефть — это смесь углеводородов, содержащих в своих молекулах от 5 до 50 атомов углерода. В состав нефти входят углеводороды трех классов: алканы, циклоалканы и арены. Состав нефти зависит от месторождения. Основными компонентами нефти являются алканы линейного и разветвленного строения. Циклоалканы нефти, называемые *нафтенами* — в основном это метил- или этилзамещенные циклопентаны и циклогексаны. Бензол и его ближайшие гомологи содержатся в нефти в меньшем количестве. В состав нефти также входят соединения азота, серы и кислорода. При переработке нефти ее очищают от механических примесей, обессеривают и подвергают ректификации.

Ректификация (прямая атмосферная перегонка нефти) — физический процесс, заключающийся в разделении нефти на *фракции* (смеси веществ, имеющих близкие температуры кипения). Фракционирование осуществляют в ректификационной колонне, куда поступает нефть, нагретая в трубчатой печи до температуры 320–350 °С. Ректификационная колонна имеет горизонтальные перегородки с отверстиями (тарелки), на которых происходит конденсация фракций нефти. На более высоких тарелках конденсируются легкокипящие фракции, на более низких — высококипящие.

В процессе ректификации нефть разделяют на следующие фракции:

- ректификационные газы — смесь углеводородов с температурой кипения до 40 °С, преимущественно пропан и бутан;
- газолиновая фракция (бензин) — углеводороды состава от C_5 до C_{11} ($t_{кип}$ = 40–200 °С). При более тонком разделении этой фракции

получают газолин (петролейный эфир), $t_{кип} = 40–70\,^{\circ}C$, а также бензин (автомобильное топливо), $t_{кип} = 70–120\,^{\circ}C$;
- лигроиновая фракция (тяжелый бензин, часть дизельного топлива) — углеводороды состава от C_8 до C_{14} ($t_{кип} = 150–250\,^{\circ}C$);
- керосиновая фракция (авиационное топливо) — углеводороды состава от C_{12} до C_{18} ($t_{кип} = 180–300\,^{\circ}C$);
- газойль (часть дизельного топлива) — углеводороды состава от C_{13} до C_{19} ($t_{кип} = 200–350\,^{\circ}C$).

Остаток перегонки нефти — мазут — содержит углеводороды с числом атомов углерода от 18 до 50. Перегонкой при пониженном давлении из мазута получают соляровое масло (от C_{18} до C_{25}), смазочные масла (от C_{25} до C_{38}), вазелин и парафин — легкоплавкие смеси твердых углеводородов. Твердый остаток перегонки мазута — гудрон — и продукты его переработки — битум и асфальт — используют для дорожных покрытий.

Крекинг — термическое разложение нефтепродуктов без доступа воздуха, приводящее к образованию углеводородов с меньшим числом атомов углерода в молекуле. Это химический процесс, целью которого является повышение выхода бензина и газообразных углеводородов.

Термический крекинг проводится при высоких температурах (470–700 °C) и давлении. Различают жидкофазный крекинг при высоком давлении (470–540 °C, 2–5 МПа) и парофазный при низком давлении (550–700 °C, 0,2–0,6 МПа). В процессе расщепления наряду с линейными алканами получаются алкены. При этом образуется много низкомолекулярных газообразных углеводородов, использующихся в органическом синтезе.

Каталитический крекинг происходит в присутствии катализаторов (алюмосиликатов) при температуре около 450–500 °C и давлении 0,5–2 атм. При этом возможна частичная изомеризация и циклизация углеводородов, что приводит к получению бензина с большей детонационной стойкостью.

Пиролиз — это высокотемпературный крекинг (700 °C и выше), приводящий к образованию низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов.

Риформинг — ароматизация нефтепродуктов (нафтенов и алканов) с образованием бензола и его гомологов. Процесс проходит на платиновом катализаторе при 450–500 °C, поэтому иногда его называют платформингом.

Октановое число является показателем детонационной стойкости бензина. Октановое число присваивается бензину на основе сравнения его сгорания со сгоранием эталонной смеси, содержащей определенный процент гептана (октановое число 0) и изооктана — 2,2,4-триметилпентана (октановое число 100).

Каменный уголь содержит большое число органических и неорганических веществ.

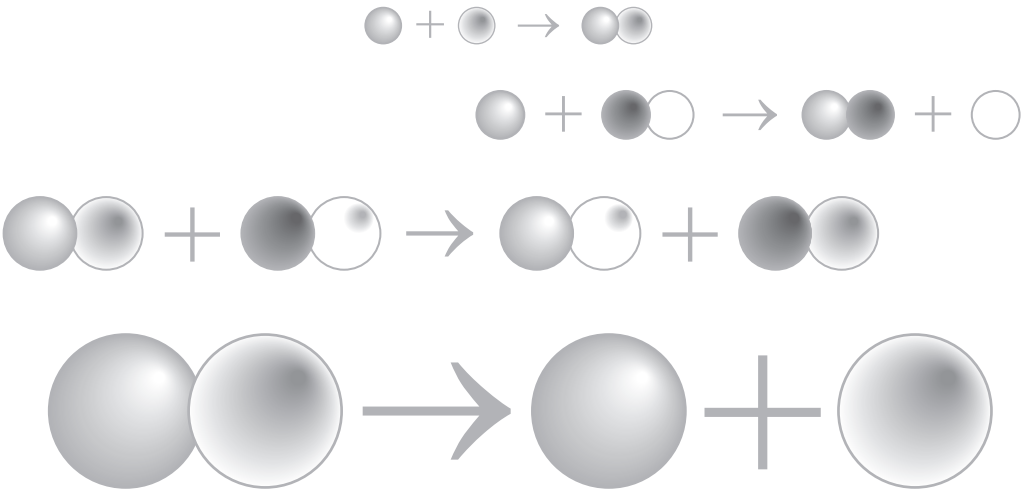
Одним из основных способов переработки каменного угля является ***коксование*** — прокаливание без доступа воздуха при 1000 °C.

В результате коксования образуются:

- коксовый газ, состоящий из метана, водорода, угарного и углекислого газов, азота и примесей аммиака;
- каменноугольная смола, содержащая несколько сотен различных органических веществ, среди которых бензол и его гомологи, фенол и ароматические спирты, нафталин и различные гетероциклические соединения;
- надсмольная, или аммиачная, вода, содержащая, кроме аммиака, фенол, сероводород и другие вещества;
- кокс — твердый остаток коксования, практически чистый углерод.

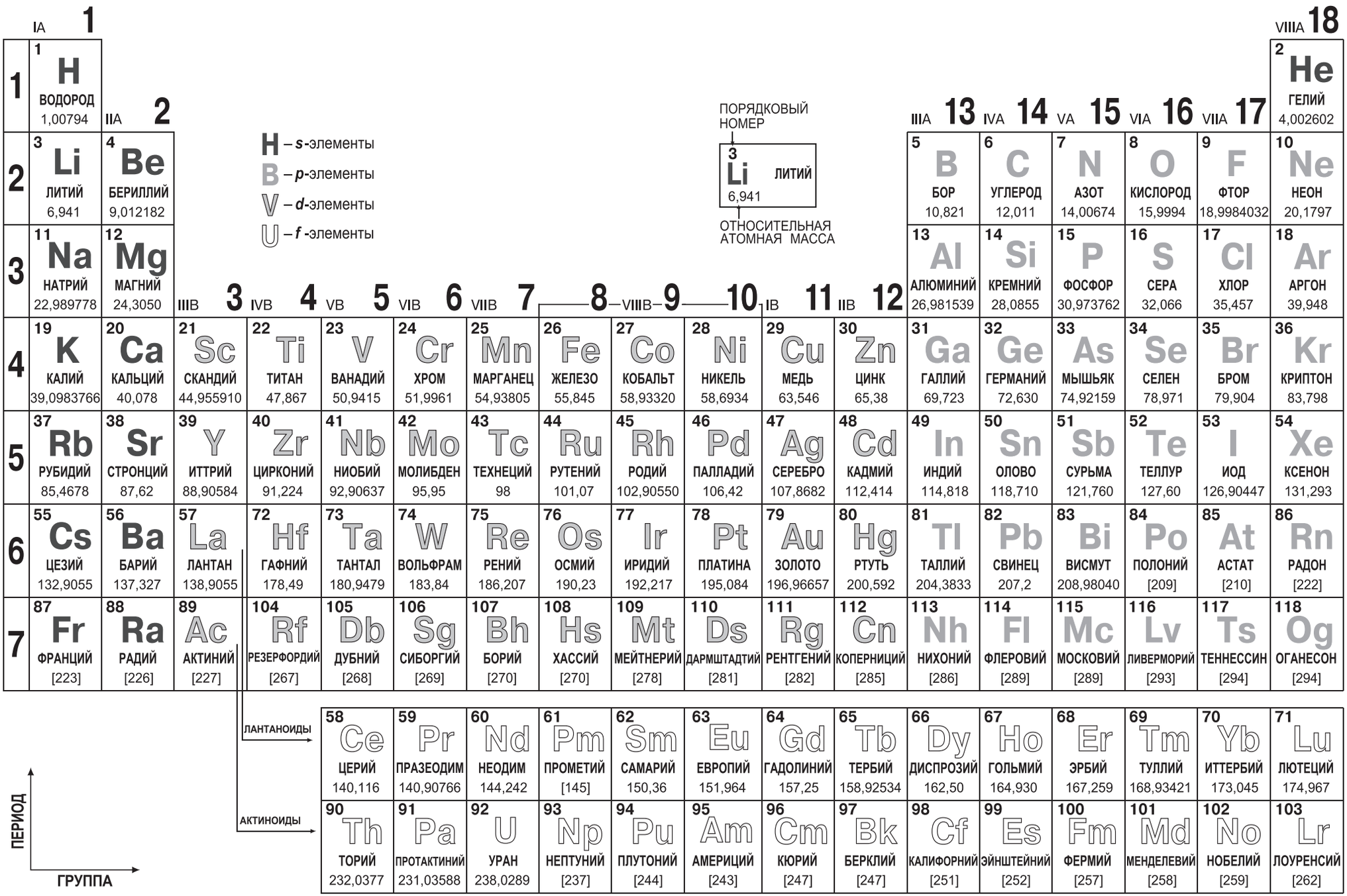
ЧАСТЬ IV

ПРИЛОЖЕНИЯ



Приложение А

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (ТАБЛИЦА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА)



Приложение Б

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Катион / Анион	H^+	Li^+	K^+	Na^+	NH_4^+	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ag^+	$[Hg_2]^{2+}$	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Катион / Анион
OH^-		P	P	P	P	P	M	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	–	–	H	H	H	OH^-
F^-	P	M	P	P	P	M	H	H	H	M	H	H	H	P	P	P	P	P	–	H	P	P	F^-
Cl^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P	M	P	P	Cl^-
Br^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	M	M	P	P	Br^-
I^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	P	?	P	P	P	P	H	H	H	M	?	I^-
S^{2-}	P	P	P	P	P	–	–	–	H	–	–	H	–	H	H	H	H	H	H	H	H	H	S^{2-}
HS^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	H	?	?	?	?	?	?	?	HS^-
SO_3^{2-}	P	P	P	P	P	H	H	M	H	?	–	H	?	H	H	?	M	H	H	H	?	?	SO_3^{2-}
HSO_3^-	P	?	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	HSO_3^-
SO_4^{2-}	P	P	P	P	P	H	M	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	–	H	P	P	SO_4^{2-}
HSO_4^-	P	P	P	P	P	?	?	?	–	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	H	?	?	HSO_4^-
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	NO_3^-
NO_2^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	?	?	P	M	?	?	M	?	?	?	?	NO_2^-
PO_4^{3-}	P	H	P	P	–	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PO_4^{3-}
HPO_4^{2-}	P	?	P	P	P	H	H	M	H	?	?	H	?	?	?	H	?	?	?	M	H	?	HPO_4^{2-}
$H_2PO_4^-$	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	P	P	P	?	–	?	?	$H_2PO_4^-$
CO_3^{2-}	P	P	P	P	P	H	H	H	H	?	?	H	?	H	H	H	H	H	?	H	?	H	CO_3^{2-}
HCO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	?	?	P	?	?	?	?	?	?	?	P	?	?	HCO_3^-
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P	–	P	P	P	P	P	P	P	–	P	CH_3COO^-
SiO_3^{2-}	H	H	P	P	?	H	H	H	H	?	?	H	?	?	?	H	H	?	?	H	?	?	SiO_3^{2-}

"P" – растворяется (> 1 г на 100 г H_2O).
"M" – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H_2O).
"H" – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г H_2O).

"–" – в водной среде разлагается.
"?" – нет достоверных сведений о существовании соединений.

Приложение В

ВАЖНЕЙШИЕ ПРИРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Эл-т	Важнейшие природные соединения
Li	$LiAlSi_2O_6$ (сподумен), $KLiAl(F,OH)_2Si_4O_{10}$ (лепидолит)
Na	$NaCl$ (галит, каменная соль), $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (мирабилит)
K	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит), KCl (сильвин)
Rb	Не образует своих минералов, является спутником калия
Cs	$(Cs, Na)_4Al_4Si_9O_{26} \cdot H_2O$ (поллуцит)
Be	$Be_3Al_2[Si_4O_{18}]$ (берилл), $Be_4[Si_2O_7](OH)_2$ (бертрандит)
Mg	$MgCl_2$ (морская вода), $MgCO_3$ (магнезит), $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ (карналлит), $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ (тальк)
Ca	$CaCO_3$ (известняк, мел, мрамор, кальцит), CaF_2 (флюорит), $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (доломит)
Sr	$SrSO_4$ (целестин), $SrCO_3$ (стронцианит)
Ba	$BaSO_4$ (барит)
Ra	Радиобарит и радиокальцит, где Ra сокристаллизуется с Ca и Ba благодаря изоморфизму
B	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура), $CaBSiO_4OH$ (датолит), $CaB_2Si_2O_8$ (данбурит), $KMg_2B_{11}O_{19} \cdot 9H_2O$ (калиборит)
Al	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$ (каолин), $(Na,K)AlSiO_4$ (нефелин), $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (боксит), $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (алунит), $Na_3[AlF_6]$ (криолит)
Ga	Рассеянный элемент, не образующий собственных руд; присутствует в виде примеси в минералах алюминия
In Tl	Рассеянные элементы, не образующие собственных руд; присутствуют в виде примеси в рудах цинка, свинца и олова
C	Графит, разновидности угля, в составе нефти и газа, пласты известняка $CaCO_3$, другие карбонаты
Si	Более 400 минералов: кварц SiO_2, полевые шпаты ($KAlSi_3O_8$), слюды ($KAl_3H_2Si_3O_{12}$)
Ge	Рассеянный элемент, не образующий собственных руд; присутствует в виде примеси в минералах кремния, меди и цинка
Sn	SnO_2 (касситерит)
Pb	PbS (свинцовый блеск), $PbSO_4$ (англезит)
N	78% состава земной атмосферы, $NaNO_3$ (чилийская селитра), KNO_3 (индийская селитра)
P	Более 200 минералов: $Ca_3(PO_4)_2$ (фосфориты), $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(Cl, F, OH)_2$ (апатиты)
As	As_2S_3 (аурипигмент)

Окончание

Эл-т	Важнейшие природные соединения
Sb	Sb_2S_3 (сурьмяный блеск)
Bi	Bi_2S_3 (висмутин)
O	21% состава земной атмосферы, 58% атомов земной коры — атомы связанного кислорода
S	Самородная сера, сульфидные и сульфатные руды: FeS_2 (пирит), PbS (галенит), ZnS (сфалерит), $CaSO_4$ (ангидрит), $BaSO_4$ (барит)
Se Te	Сопутствуют рудам свинца, ртути и металлов IB подгруппы
Po	Присутствует в урановых и ториевых рудах
F	CaF_2 (флюорит), $Ca_5(HO_4)_3F$ (фторапатит), Na_3AlF_6 (криолит)
Cl	NaCl (галит), $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит), KCl (сильвин), $KCl \cdot NaCl$ (сильвинит)
Br	Водные бассейны с большим содержанием солей
I	Вода нефтяных скважин и морские водоросли
Ti	TiO_2 (рутил)
Cr	$Fe(CrO_2)_2$ или $FeO \cdot Cr_2O_3$ (хромистый железняк)
Mn	MnO_2 (пиролюзит)
Fe	Fe_2O_3 (красный железняк, гематит), Fe_3O_4 или $FeO \cdot Fe_2O_3$ (магнитный железняк, магнетит, железная окалина), FeS_2 (пирит), $FeCO_3$ (сидерит)
Cu	Cu_2S (медный блеск), $CuFeS_2$ (медный колчедан), $(CuOH)_2CO_3$ (малахит), Cu_2O (куприт)
Zn	ZnS (цинковая обманка), $ZnCO_3$ (цинковый шпат)
Hg	HgS (киноварь)

Приложение Г

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ИОНЫ

Катионы	Характерные признаки, сокращенное ионное уравнение реакции	Анионы (пламя)
NH_4^+	Выделение газа с резким запахом, окрашивающего в синий цвет влажную лакмусовую бумажку: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$	OH^-
Ag^+	Белый творожистый осадок: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$	Cl^-
Ag^+	Желтоватый творожистый осадок: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$	Br^-
Ag^+	Желтый, быстро темнеющий творожистый осадок: $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$	I^-
Ag^+	Ярко-желтый осадок: $3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow$	PO_4^{3-}
Ca^{2+}	Белый осадок: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3\downarrow$	CO_3^{2-}
Ba^{2+}	Белый осадок: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$	SO_4^{2-}
Ba^{2+}	Желтый осадок: $Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$	CrO_4^{2-}
Cu^{2+}	Синий осадок: $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow$	OH^-
Cu^{2+}	Черный осадок: $Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$	S^{2-}
Fe^{2+}	Зеленоватый, быстро темнеющий осадок: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow$	OH^-
Fe^{2+}	Синий осадок (турнбулева синь): $3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
Fe^{3+}	Бурый осадок: $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$	OH^-
Fe^{3+}	Темно-синий осадок (берлинская лазурь): $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
Fe^{3+}	Кроваво-красный осадок: $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3\downarrow$	SCN^-
Al^{3+}	Желеобразный белый осадок, растворяющийся в избытке щелочи: $Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$	OH^-
H^+ (H_2SO_4 конц.) и Cu	Выделение бурого газа: $Cu + NO_3^- + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + NO_2\uparrow + H_2O$	NO_3^-
Li^+	Красное окрашивание	Пламя
Na^+	Желтое окрашивание	Пламя
K^+	Фиолетовое окрашивание	Пламя
Ca^{2+}	Кирпично-красное окрашивание	Пламя
Ba^{2+}	Яблочно-зеленое окрашивание	Пламя
Cu^{2+}	Зеленое окрашивание	Пламя

Приложение Д

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Вещество, функциональная группа	**Реактив**	**Характерные признаки реакции**
Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкины, диены), кратные связи	Раствор $KMnO_4$ (розовый)	Обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка
	Раствор I_2 (бурый)	Обесцвечивание раствора
	Раствор Br_2 (желтый)	Обесцвечивание раствора
Ацетилен, соединения с концевой тройной связью	Аммиачный раствор Ag_2O, $[Ag(NH_3)_2]OH$	Образование серо-белого осадка
	Аммиачный раствор CuCl, $[Cu(NH_3)_2]Cl$	Образование красно-коричневого осадка
Бензол	Нитрующая смесь $HNO_{3\,(конц.)}$ + + $H_2SO_{4\,(конц.)}$	Образование тяжелой жидкости светло-желтого цвета с запахом горького миндаля
Толуол	Раствор $KMnO_4$ (розовый)	Обесцвечивание раствора и выпадение бурого осадка
Фенол (карболовая кислота)	Раствор $FeCl_3$ (светло-желтый)	Окрашивание раствора в фиолетовый цвет
	Насыщенный раствор Br_2 (бромная вода)	Образование белого осадка со специфическим запахом
Анилин	Раствор $CaOCl_2$ (бесцветный)	Окрашивание раствора в фиолетовый цвет
	Насыщенный раствор Br_2 (бромная вода)	Образование белого осадка
Этанол	Насыщенный раствор I_2 + раствор NaOH	Образование мелкокристаллического осадка светло-желтого цвета со специфическим запахом
	CuO (прокаленная медная проволока)	Выделение металлической меди, специфический запах ацетальдегида
Гидроксигруппа (спирты, фенолы)	Металлический Na	Выделение пузырьков водорода, образование бесцветной студенистой массы
Многоатомные спирты, углеводы	Свежеосажденный гидроксид меди(II) в щелочной среде	Ярко-синее окрашивание раствора

Окончание

Вещество, функциональная группа	Реактив	Характерные признаки реакции
Карбонильная группа $-CHO$ (альдегиды, альдозы: глюкоза, рибоза)	Аммиачный раствор Ag_2O, $[Ag(NH_3)_2]OH$	Образование блестящего налета Ag («серебряное зеркало») на стенках сосудов
	Свежеосажденный $Cu(OH)_2$	Образование красного осадка Cu_2O
Карбоновые кислоты	Лакмус, метиловый оранжевый	Окрашивание раствора в красный цвет
	Раствор Na_2CO_3	Выделение CO_2
	Спирт + $H_2SO_{4\,(конц.)}$	Специфический запах образующегося сложного эфира
Муравьиная кислота	Лакмус, метиловый оранжевый	Окрашивание раствора в розовый цвет
	Свежеосажденный $Cu(OH)_2$	Образование красного осадка Cu_2O
	Аммиачный раствор Ag_2O, $[Ag(NH_3)_2]OH$	«Серебряное зеркало» на стенках сосуда
Олеиновая кислота (ненасыщенные жирные кислоты)	Раствор $KMnO_4$ (розовый), или I_2 (бурый), или Br_2 (желтый)	Обесцвечивание раствора
Ацетаты (соли уксусной кислоты)	Раствор $FeCl_3$	Окрашивание раствора в красно-бурый цвет
Соли жирных кислот (мыло)	H_2O + фенолфталеин	Окрашивание раствора в малиновый цвет
	Насыщенный раствор соли кальция	Образование серого осадка
Белок	Пламя	Запах паленого, жженых перьев
	$HNO_{3\,(конц.)}$, t°	Без нагревания — появляется желтое окрашивание раствора; при нагревании и добавлении раствора аммиака белок окрашивается в желтый цвет
	Раствор ацетата свинца в щелочной среде	Образование серо-черного осадка
	Раствор нингидрина	Окрашивание раствора в сине-фиолетовый цвет
	Свежеосажденный $Cu(OH)_2$	Окрашивание раствора в сине-фиолетовый цвет
Крахмал	Раствор I_2	Синее окрашивание раствора

Приложение Е

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Основные способы получения металлов

Электрометаллургия — восстановление металлов с помощью электрического тока (электролиз).

Пирометаллургия — восстановление металлов из руд при высокой температуре сильными восстановителями: углерод, оксид углерода(II), водород, аммиак, активные металлы (*металлотермия*).

Гидрометаллургия — восстановление металлов из растворов их солей более активными металлами.

Производство аммиака

Сырье: азотоводородная смесь. Азот берут из воздуха, водород получают конверсией метана. Вспомогательные материалы: катализатор — пористое железо.

В колонне синтеза:

$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 92$ кДж

Процесс ведется при температуре 450–500 °С, давлении 1500 кПа в присутствии катализатора. Выход аммиака составляет 10–20%, отделяют аммиак сжижением равновесной газовой смеси. Процесс циркуляционный (газовую смесь после отделения аммиака вновь отправляют в колонну синтеза).

Производство азотной кислоты

Сырье: NH_3 и воздух. Вспомогательные материалы: Pt/Rh-катализатор, вода, концентрированная H_2SO_4.

В контактном аппарате:

$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O + 907$ кДж

Процесс ведется при температуре 800 °С в присутствии катализатора.

В окислительной башне (при обычной температуре):

$2NO + O_2 = 2NO_2 + 114$ кДж

В поглотительной башне:

$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$

Концентрация получаемой HNO_3 составляет 60%; для получения более концентрированной HNO_3 используют концентрированную H_2SO_4 как водоотнимающее средство.

Производство серной кислоты контактным способом*)

Сырье: пирит FeS_2, самородная сера, серосодержащие газы (отходы химических производств), воздух. Вспомогательные материалы: концентрированная H_2SO_4 (98%), катализатор — V_2O_5.

Обжиг сырья ведут *в кипящем слое*, получая обжиговый газ, содержащий SO_2:

$$4FeS_2 + 11O_{2\,(\text{воздух})} = 8SO_2 + 2Fe_2O_3 \text{ при } 800\,^\circ C$$

В контактном аппарате:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 + 198 \text{ кДж}$$

Процесс ведется при температуре 450–500 °C в присутствии катализатора при повышенном давлении.

В поглотительной башне SO_3 поглощается методом противотока 98%-й H_2SO_4 с образованием олеума (раствора SO_3 в 100%-й H_2SO_4).

Производство чугуна

Чугун — железо с содержанием углерода свыше 2,5%, включает примеси кремния, марганца, фосфора, серы.

Сырье: железная руда. Вспомогательные материалы: кокс (C), воздух, обогащенный кислородом, флюсы ($CaCO_3$).

В доменной печи:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2 + 30 \text{ кДж}$$

Приведенное уравнение является суммарным отражением последовательности реакций восстановления:

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2$$

Процесс непрерывный, но засыпку сырья (шихты) и выпуск чугуна производят периодически.

Производство стали

Сталь — железо с содержанием углерода менее 2%, может содержать специальные добавки (легированные стали).

Сырье: чугун. Вспомогательные материалы: воздух, обогащенный кислородом; добавки.

---

*) В промышленности на стадии окисления диоксида серы в качестве катализатора применяют и оксиды азота — *нитрозный способ*, суть которого состоит в последовательности реакций:

$$SO_2 + NO_2 \rightarrow SO_3 + NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Однако вследствие неэффективности этот способ практически вытеснен контактным способом.

В конверторе (*кислородно-конверторный способ*).

Воздух продувают через расплавленный чугун, где происходит окисление примесей (*нижнее дутье*).

В мартеновской печи (*мартеновский способ*).

Нагретый воздух продувают над расплавленным чугуном, где происходит окисление примесей (*верхнее дутье*).

Производство алюминия

Сырье: боксит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$). Вспомогательные материалы: криолит (Na_3AlF_6), графитовые электроды.

В *электролизере* при высокой температуре:

$Al_2O_3 \rightarrow Al^{3+} + AlO_3^{3-}$

На катоде: $Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$

На аноде: $2AlO_3^{3-} - 6e^- \rightarrow Al_2O_3 + 3O$

В процессе графитовый электрод сгорает ($C + 2O \rightarrow CO_2$).

Производство стекла

Сырье: кварцевый песок (SiO_2), известняк ($CaCO_3$) и сода (Na_2CO_3).

В ванной печи:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 \rightarrow \underset{\text{обычное стекло}}{Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2} + 2CO_2$$

Добавлением в исходные компоненты сырья оксида свинца(II) получают хрусталь ($K_2O \cdot PbO \cdot 6SiO_2$).

Производство метанола

Сырье: синтез-газ ($CO : H_2 = 1 : 2$). Вспомогательные материалы: катализатор — смесь Cr_2O_3 и ZnO.

В колонне синтеза:

$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + Q$

Процесс ведется при температуре 380–420 °С, давлении 25 000 кПа в присутствии катализатора. Выход CH_3OH составляет 10–15%, удаляют метанол охлаждением равновесной газовой смеси. Процесс циркуляционный (газовую смесь после отделения метанола вновь отправляют в колонну синтеза).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автопротолиз 136
адденд 101
аденин 441
азот 170
  оксиды 174
азотистая кислота 94, 177
азотная кислота 86, 94, 177, 197
акриловая кислота 381, 429
алкадиены 318
  галогенирование 319
  гидрирование 320
  гидрогалогенирование 320
  полимеризация 320
  сопряженные, получение 318
алканы 274, 289
  галогенирование 291
  горение 294
  дегидрирование 293
  изомеризация 294
  каталитическое окисление 294
  крекинг 293
  нитрование 292
  получение 290
алкены 274, 306
  галогенирование 307
  гидратация 308
  гидрирование 307
  гидрогалогенирование 308
  горение 309
  изомерия 306
  карбонилирование 310
  качественная реакция 308, 309
  окисление 309
  полимеризация 309
  получение 306
алкины 274, 325
  галогенирование 326
  гидратация 326
  гидрирование 326
  гидрогалогенирование 326
  горение 328
  ди- и тримеризация 327
  кислотные свойства 327
  окисление 328
аллены 318
аллиловый спирт 347
аллил-радикал 278
аллотропия 7
алмаз 190
альдегиды 275, 370, 373
  реакция со спиртами 352
альдозы 401
алюминий 231, 234
амиды 172, 213, 394, 417, 429
аминокислоты 426
  качественная реакция 429
  кислотно-основные свойства 427
  классификация 426
  образование окрашенных комплексных соединений с тяжелыми металлами 429
  отношение к нагреванию 429
  получение 427
  реакции по аминогруппе 428
  реакции по карбоксильной группе 428
  стереоизомерия 427
амины 275, 415
  алкилирование 417
  ароматические 418
  взаимодействие
    с азотистой кислотой 417
    с альдегидами и кетонами 418
    с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот 418
    с галогенопроизводными 417
  горение 418
  качественные реакции 417
  образование иминов 418
  окисление 418
  основные свойства 416
аммиак 172
аммонолиз спиртов 352
аморфное вещество 37
ангидриды кислот 86
анизотропия 38
анион 7
анод 65
аргон 206
арены 274, 334
  каталитическое гидрирование 337
  окисление 338
  присоединение хлора к бензолу 338
  радикальное галогенирование 338
  электрофильное замещение в бензольном кольце 335

астат 143
атом 6
  координирующий 103
  строение 18
  центральный 102
атомная единица массы 7
атомная орбиталь 18
  гибридизация 31
  граничная поверхность 18
атомно-молекулярное учение 6
ацетил-радикал 278
ацетилениды 327
ацетонил-радикал 278

Барий 221
белки 431
  качественные реакции 432
  структура 431
бензил-радикал 278
бензойная кислота 278, 340, 381
бериллий 221
бор 231, 232
бораты 233
бром 143, 148, 150
бромоводород 147, 302, 308
бромоводородная кислота 94
бутан 274, 289, 451
бутанол 347
бутил-радикал 278

Валентность 30
валентные возможности атома 30
валериановая кислота 279
вещество
  аморфное 37
  анизотропное 38
  изотропное 37
  кристаллическое 38
  сложное 7
винил-радикал 278
вискоза 407, 448
висмут 170, 183
вода 135
водород 132
  изотопы 132
  пероксид 138
водородная связь 284
водородный показатель 114
восстановитель 56
вулканизация 449
высокомолекулярные соединения 447
выход реакции 51

Газ
  попутный нефтяной 451
  природный 451
галлий 231
галогеноводороды 146
галогены 143
гелий 206
германий 190, 199
гетероциклические соединения 439
гибридизация атомных орбиталей 31, 283
гидразин 173
гидриды 28
  ионные (солеобразные) 135
  ковалентные 134
  металлические 135
гидроксидный показатель 114
гидроксиды 85, 92
  классификация 83
гидроксиламин 173
гидролиз 126
гликозидная группа 403
гликозидные связи 404
N-гликозиды 442
O-гликозиды 407
глицерин 347, 354
глицериновая кислота 356
глюкоза 349, 402, 406
  изомеры 402, 403
глюконовая кислота 406
гомологи 275
гомологический ряд 275
гомополимеризация 447
графит 190
гремучий газ 134
группа
  гликозидная 403
гуанин 441
гуанозин 442
гуттаперча 448

Дальтон 7
дезоксиаденозин 442
дезоксирибонуклеиновая кислота 443
дефект массы 22
диамагнетизм 22, 155
диастереомеры 403
диены 274
  изолированные 318
  сопряженные 318
дисперсные системы 75
дихромовая кислота 94

Железо 240, 252
  качественные реакции 255
жесткость 227
животные жиры 392
жиры 392, 393

Закон
  Авогадро 8
    следствия 8
  Гесса 42

следствия 42
действующих масс 47
постоянства состава вещества 8
разбавления *Оствальда* 111
сохранения массы 8
Фарадея 67
заместительная номенклатура 277
золото 262

Изобары 7
изобутил-радикал 278
изомеры 276
изопентан 290
изопропил 292
изопропил-радикал 278
изотопы 6
массовое число 6
изотропное вещество 37
изоэлектрическая точка 428
изоэлектронные частицы 21
ингибитор 48
индий 231
индол 440
инертные газы 206
применение 207
иодное число 395
иодоводород 147
иодоводородная кислота 94
ион 7
комплексный 102
ионное произведение воды 114

Йод 143, 145, 146, 148, 150

Калий 210
кальций 221
каменный уголь 452
капрон 448
капроновая кислота 279
карбиды 192, 212, 222, 242
карбин 191
карбонильные соединения 370
альдольная конденсация 375
взаимодействие
с галогенами 375
с галогенидами фосфора(V) 375
гидрирование 374
окисление 374
получение 371
реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе 373
реакции поликонденсации 375
катализ 48
гетерогенный 48
гомогенный 48
положительный 48
катализатор 48
катион 7
катод 65
каучуки 448, 449
качественные реакции на
алкены 308, 309
аминокислоты 429
амины 417
амины ароматические 418
белки 432
двойную связь 338
ионы (сводная таблица) 462
ионы бария 162
ионы железа(II) 255
ионы железа(III) 255
йод 146
катионы 158
крахмал 409
многоатомные спирты 354
моносахариды 406
озон 156
оксид углерода(II) 194
органические вещества (сводная таблица) 463
соединения хрома(VI) 245
сульфат-ионы 162
углекислый газ 194
фенолы 365
формальдегид 375
фосфат-ионы 182
кетозы 401
кетоны 275, 370
кислород 154, 156, 165
кислота *Брёнстеда* 114
кислота *Льюиса* 114
кислоты 93, 112
дезоксирибонуклеиновая 443
карбоновые 275
классификация 93
ненасыщенные реакции 386
нуклеиновая 443
рибонуклеиновая 443
кобальт 240, 256
коксование 452
количество вещества 7
коллоидные системы 75
комплексные соединения 101
комплементарные пары 444
конверсия метана 294
конденсированные полициклические соединения 440
константа
нестойкости 103
устойчивости 104
константа равновесия реакции 51
координационная сфера
внешняя 102
внутренняя 102
координационное число 102
корунд 235
крекинг 290, 306, 452

кремниевая кислота 94, 198
кремний 190, 196
криптон 206
кристаллическая решетка 38
  атомная 38
  ионная 38
  металлическая 38
  молекулярная 38
кристаллическое вещество 38
ксантопротеиновая реакция 432
ксенон 206

Лавсан 448
ливерморий 154
лиганд 101
  бидентатный 103
  дентатность 102
  монодентатный 103
  полидентатный 103
  хелатный 103
линолевая кислота 393
линоленовая кислота 393
литий 210
локант 277

Магний 221
мазут 452
марганец 245
марганцевая кислота 94, 248
масляная кислота 279
масса относительная
  атомная 7
  молекулярная 8
массовая доля 10, 76
медь 240, 260
межмолекулярное взаимодействие 36
металлы 26, 83
  получение 84
  химический ряд активности 57
метан 278
  пиролиз 293
метанол 294
метафосфорная кислота 86, 95, 182
метил 292
модель Уотсона—Крика 444
молекула 7
молекулярность реакции 46
молочная кислота 408, 429
моль 7
молярная
  доля 15
  концентрация 76
  масса 8
мономер 309
моносахариды 401
муравьиная кислота 279, 381
мышьяк 170, 183

Надпероксиды 156, 213
нанотрубки 191
натрий 210
нафталин 440
нафтены 451
неметаллы 26, 84
неон 206
неопентан 290
нефть 451
неэлектролиты 109
никель 240, 256
нитраты 177
нитриты 177
нитроглицерин 355
нитросоединения 275
нитрующая смесь 336
номенклатура органических соединений 277
  заместительная 277
  радикально-функциональная 279
  родоначальная структура 277
  родоначальное название 277
  тривиальное название 277
  характеристическая группа 277
нуклеиновая кислота 443
нуклеиновые основания 441
нуклеозиды 442
нуклеотиды 442
нуклеофил 307

Объем молярный 8
объемная доля 15
оганесон 206
озон 156
  качественная реакция 156
озониды 154, 156
озонолиз 310
окислитель 56
окислительно-восстановительные реакции 40, 56
  внутримолекулярные 56
  диспропорционирования 56
  конпропорционирования 57
  межмолекулярные 56
  полуреакции 57
  уравнивание
    методом электронно-ионного баланса 58
    методом электронного баланса 58
  факторы, определяющие направление 57
оксиды 85
  амфотерные 86, 89
  кислотные 86, 88
  классификация 83, 85
  основные 85, 88
  получение 87
  физические свойства 87

октановое число 452
олеиновая кислота 393, 464
олеум 161
олигопептиды 430
олово 190, 199
оловянная чума 199
органические соединения
ароматичность 285
индуктивный эффект 286
классификация 274
мезомерный эффект 287
номенклатура 277
поляризуемость связи 286
сопряжение 284
π-связь 284
π,π-сопряжение 285
p,π-сопряжение 285
σ-связь 284
органический радикал 274
органическое соединение 27
ортоборная кислота 233
ортофосфорная кислота 86, 94, 95, 181, 182
основание *Брёнстеда* 114
основание *Льюиса* 114
основания 90, 91, 112
классификация 90

Парамагнетизм 22, 155
парциальное давление 47
пентаацетилглюкоза 407
пентаметилглюкоза 407
пентан 278, 290
пептиды 429
синтез 430
переэтерификация 394
период полураспада 23
Периодическая система химических элементов 24
группа 25
период 24
Периодический закон 24
периодичность изменения свойств 28
вертикальная 25
горизонтальная 25
диагональная 25
пероксид водорода 137
пероксиды 85, 154, 156, 224
перхлораты 150
пикриновая кислота 365
пиридин 440
пиримидин 440
пиримидиновые нуклеиновые основания 440
пиролиз 293, 452
пирометаллургия 84
пирофосфорная кислота 95
плавиковая кислота 94, 197, 223, 241
пластификаторы 449
пластмассы 449
платформинг 293
поликонденсация 447
полимеризация 309, 447
полимеры 447
классификация 447
стереорегулярность 447
полиморфизм 157
полипептиды 430
полисахариды 401
полициклические соединения конденсированные 440
полоний 154
потенциал ионизации 21
правило
Вант-Гоффа 48
для определения типа гибридизации атома 32
Зайцева 307, 351
Клечковского 20
Марковникова 308, 326, 348, 386
мультиплетности *Гунда* 20
ориентации при электрофильном замещении в бензольном кольце 337
принцип
запрета *Паули* 20
Ле Шателье 51
следствия 51
наименьшей энергии 20
природа реагирующих веществ 47
произведение растворимости 118
производство
азотной кислоты 465
алюминия 467
аммиака 465
металлов 465
метанола 467
серной кислоты 466
стали 466
стекла 467
чугуна 466
пропан 278, 289, 292, 451
пропил-радикал 278
пропионовая кислота 279
простое вещество 7
простые эфиры 275, 347
противоион 102
пурин 440

Равновесие малорастворимый электролит — раствор 118
равновесие химической реакции 51
радий 221

радикально-функциональная номенклатура 279
радон 206
раствор 75
  концентрированный 75
  насыщенный 75
  ненасыщенный 75
  пересыщенный 75
  разбавленный 75
растворение 75
реактопласты 449
реакции
  бимолекулярные 46
  в растворах электролитов 117
  винилирования 327
  выход продукта 51
  гетерогенные 40, 46
  гомогенные 40, 46
  замещения 40
  Канниццаро 349
  комплексообразования 102
  Коновалова 292
  Кучерова 326, 372
  молекулярность 46
  мономолекулярные 46
  нуклеофильного замещения 348, 350
  нуклеофильного присоединения 373
  обменные 40
  обратимые 51
  обратные 51
  окислительно-восстановительные 40, 56
  поликонденсации 447
  полимеризации 447
  простые 46
  прямые 51
  разложения 40
  с альдегидами 352
  свободнорадикального замещения 291
  скорость 46
  сложные 46
  соединения 40
  специфические 353
  тепловой эффект 40
  тримолекулярные 46
  экзотермические 40
  электрофильного замещения 335, 365, 418
  электрофильного присоединения 307, 319, 326
  эндотермические 40
ректификация 451
рибонуклеиновая кислота 443
риформинг 293, 452
родоначальная структура 277
ртуть 268
рубидий 210

Свинец 190, 199, 200
связь
  валентные углы 33
  водородная 36
  гликозидная 404
  ионная 36
  ковалентная 32
    гетеролитический тип разрыва 36
    гомолитический тип разрыва 35
    делокализованная 34
    длина 33
    кратность 34
    механизм образования
      дативный 34, 35
      донорно-акцепторный 34, 35
      обменный 34
    направленность 33
    образование 34
    поляризуемость 34
    полярность 34
    разрыв 35
      гетеролитический 35
      гомолитический 35
    энергия 33
  кратная 33
  металлическая 37
  неполярная 34
  химическая 32
  δ- 34
  π- 33
  σ- 33
селен 154, 164
сера 154, 156
серебро 262
серная кислота 94, 161
сернистая кислота 94, 159
сернистый газ 159
серный ангидрид 160
сероводород 158
сероводородная кислота 94
силикагель 198
силы
  Ван-дер-Ваальса 36
  электростатического притяжения 109
синильная кислота 94
синтез-газ 294
скандий 240
скорость
  гетерогенной реакции, влияющие факторы 46
  гомогенной реакции 46
скорость химической реакции 47
сложные эфиры 348, 392
соединения 440

включения 212
высокомолекулярные 447
гетероциклические 439
интерметаллические 83
соли 97, 112
гидролиз 126
гипохлориты 149
двойные 97
кислые 97
классификация 83, 97
комплексные 112
осно́вные 97
перхлораты 150
получение 97
смешанные 97
средние 97
химические свойства 99
хлораты 149
соляная кислота 94, 148
сополимеризация 309, 447
спирты 274, 347
многоатомные 353
стабилизаторы 449
стеклообразное состояние 37, 191
степень
диссоциации 110
окисления 26, 27
превращения реагента 51
стирол 334, 338, 341, 449
строение твердых тел 37
стронций 221
стэкинг-взаимодействие 445
сурьма 170, 183
суспензия 75

Таллий 231
таутомерия 440
теллур 154, 164
теннессин 143
теория
кислот и оснований *Льюиса* 114
протолитическая кислот и оснований 114
тепловой эффект реакции 40
теплота
образования 41
сгорания 42
терефталевая кислота 384, 448
термическая устойчивость 29
термопласты 449
термохимическое уравнение 41
тефлон 148
тимидин 442
тимин 441
тиосульфат 163
титан 240
триацилглицериды, *см.* жиры
тривиальное название 277

Углеводороды 274
ароматизация 293
построение названия 279
углеводы 401
алкилирование 407
ацилирование 407
брожение 408
взаимодействие с гидроксидом меди 406
восстановление 407
окисление моносахаридов 406
энантиомерия 401
углекислый газ 193, 195, 216
углерод 190
угольная кислота 94, 195
уксусная кислота 279, 381
урацил 441
уридин 442

Фенил-радикал 278
фенолы 275, 363
качественная реакция 365
кислотные свойства 364
окислительно-восстановительные реакции 366
реакции электрофильного замещения в бензольном кольце 365
формил-радикал 278
формула 13
формулы
стереохимические 402
Фишера 402
электронные 20
фосфиды 91, 179, 180, 223
фосфин 180
фосфиты 180, 181, 215
фосфор 170, 179
фосфористая кислота 181
фосфорная кислота 94
фосфорноватистая кислота 181
франций 210
фруктоза 402
изомеры 403
фтор 143, 291
фтороводородная кислота 94
фуллерен 191
функциональная группа 274

Хелатный комплекс 103
химическая кинетика 46
химическая реакция 40
химические волокна 448
химический элемент 6
химическое равновесие 51
хинолин 440
хлор 143
хлораты 149
хлорная кислота 94, 150

хлорноватая кислота 149
хлорноватистая кислота 149
хлороводород 94, 302
хлороводородная кислота 94
хром 241
  качественная реакция 245
хромовая кислота 94

Цезий 210
целлюлоза 405
  ацилирование 408
центральный атом-комплексообразователь 101
циангидрины 373
циановодородная кислота 94
циклоалканы 274, 299
  галогенирование 301
  гидрогалогенирование 302
  гидрогенолиз 301
  дегидрирование 302
  изомерия 299, 300, 318
  окисление 302
  получение 300
циклобутан 274
циклопарафины, *см.* циклоалканы
циклоприсоединение 311, 320
цинк 240, 267
цитозин 441

Щавелевая кислота 356, 381
щелочи 88
щелочноземельные элементы 221
щелочные металлы 210
  соли 216

Эбонит 321
электрическая проводимость 109
электролиз 65
  расплавов 65
  растворов 65
электролитическая диссоциация 109
электролиты 109, 111, 117
электрометаллургия 67, 84
электронная конфигурация атома 20
электронная формула атома элемента 20
электронный газ 37
электроны 18
  квантовые числа
    главное 19
    магнитное 19
    орбиталь 20
    орбитальное 19
    спиновое 19
  орбиталь 18, 19
  проскок (провал) 21, 25
электроотрицательность 26
электрофил 307
электрохимический ряд активности металлов 57
элементарное звено 447
элементы
  d- 21, 240
  f- 21
  p- 21, 283
  s- 21, 283
  IA подгруппы 210
  IB подгруппы 260
  IIA подгруппы 222
  IIB подгруппы 266
  IIIA подгруппы 231
  IIIB подгруппы 240
  IVA подгруппы 190
  IVB подгруппы 240
  VA подгруппы 170
  VB подгруппы 240
  VIA подгруппы 154
  VIB подгруппы 240
  VIIA подгруппы 143
  VIIB подгруппы 240
  VIIIA подгруппы 206
  VIIIB подгруппы 240
эмульсия 75
энергия
  активации 48
  ионизации 21
энергия связи ядра 22
энтальпия
  образования 41
  сгорания 42
этан 278, 289, 451
этерификация 351, 355
этил-радикал 278, 292
этиленгликоль 347
этинил-радикал 278
эфиры 393
  простые 275
  сложные 348, 392

Ядерные реакции 22
ядерный синтез 23
ядро 6
  деление 23
  распад 22
A_E-реакции 307, 319, 326
S_E-реакции 335, 365, 418
S_N-реакции 348
S_R-реакции 292
S_R-реакции 291, 292

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Об авторах 4

Часть I. **Общая химия** 5

Глава 1. **Основные понятия и законы химии** 6
1.1. Основные положения атомно-молекулярного учения 6
Примеры решения задач 9
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 9
1.2. Массовая доля элемента в химическом соединении или в смеси 10
Примеры решения задач 10
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 12
1.3. Определение формулы вещества 13
Примеры решения задач 13
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 14
1.4. Газовые смеси. Объемная и молярная доли газа в смеси. Средняя молярная масса газовой смеси 15
Пример решения задачи 16
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 16

Глава 2. **Строение атома. Периодический закон и Периодическая система химических элементов** 18
2.1. Строение атома 18
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 23
2.2. Периодический закон и Периодическая система химических элементов 24
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 29

Глава 3. **Химическая связь и строение молекул** 30
3.1. Химическая связь 32
3.2. Строение твердых тел 38
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 39

Глава 4. **Химические реакции и их классификация. Тепловые эффекты химических реакций** 40
Примеры решения задач 42
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 44

Глава 5. **Химическая кинетика. Скорость химических реакций** 46
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 49
Глава 6. **Химическое равновесие. Факторы, влияющие на химическое равновесие. Принцип Ле Шателье** 51
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 53
Глава 7. **Окислительно-восстановительные реакции** 56
Примеры решения задач 60
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 62
Глава 8. **Электролиз** 65
Примеры решения задач 68
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 72
Глава 9. **Растворы** 75
Примеры решения задач 76
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 79
Глава 10. **Классификация и номенклатура неорганических соединений** 83
10.1. Простые вещества 83
10.2. Сложные вещества 85
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 104
Глава 11. **Растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты** ... 109
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 112
Глава 12. **Кислотно-осно́вные равновесия. Кислотность среды, pH и pOH** 114
Примеры решения задач 115
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 116
Глава 13. **Обменные реакции в растворах электролитов** 117
Примеры решения задач 119
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 122
Глава 14. **Гидролиз солей** 126
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 129

Часть II. **Химия элементов (неорганическая химия)** 131
II.1. Неметаллы 131
Глава 15. **Водород и его соединения** 132
15.1. Водород 132
15.2. Вода 135
15.3. Пероксид водорода 137
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 139
Глава 16. **Элементы VIIA подгруппы** 143
16.1. Общая характеристика 143
16.2. Простые вещества 144
16.3. Соединения галогенов с водородом 146
16.4. Кислородные соединения галогенов 148
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 150
Глава 17. **Элементы VIA подгруппы** 154
17.1. Общая характеристика 154
17.2. Кислород 154
17.3. Сера 156
17.4. Селен и теллур 164
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 165

Глава 18. **Элементы VA подгруппы** ... 170
18.1. Общая характеристика ... 170
18.2. Азот ... 170
18.3. Фосфор ... 179
18.4. Мышьяк, сурьма и висмут ... 183
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 184
Глава 19. **Элементы IVA подгруппы** ... 190
19.1. Общая характеристика ... 190
19.2. Углерод ... 190
19.3. Кремний ... 196
19.4. Германий, олово и свинец ... 199
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 200
Глава 20. **Элементы VIIIA подгруппы** ... 206
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 207

II.2. Металлы ... 209

Глава 21. **Элементы IA подгруппы** ... 210
21.1. Общая характеристика ... 210
21.2. Кислородные соединения щелочных металлов ... 213
21.3. Гидроксиды щелочных металлов ... 214
21.4. Соли щелочных металлов ... 216
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 217
Глава 22. **Элементы IIA подгруппы** ... 221
22.1. Общая характеристика ... 221
22.2. Оксиды металлов IIA подгруппы ... 223
22.3. Гидроксиды металлов IIA подгруппы ... 224
22.4. Соли металлов IIA подгруппы. Жесткость воды ... 226
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 227
Глава 23. **Элементы IIIA подгруппы** ... 231
23.1. Общая характеристика ... 231
23.2. Бор ... 231
23.3. Алюминий ... 234
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 236
Глава 24. ***d*-Элементы** ... 240
24.1. Общая характеристика ... 240
24.2. Титан ... 240
24.3. Хром ... 241
24.4. Марганец ... 245
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 248
24.5. Железо, кобальт, никель ... 252
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 256
24.6. Подгруппа IB. Медь, серебро, золото ... 260
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 263
24.7. Подгруппа IIB. Цинк, ртуть ... 266
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 269

Часть III. **Органическая химия** ... 273

Глава 25. **Введение в органическую химию** ... 274
25.1. Классификация органических соединений ... 274
Упражнения для самостоятельного решения ... 277

25.2. Номенклатура органических соединений ... 277
Упражнения для самостоятельного решения ... 282
25.3. Электронное строение органических соединений ... 283
Упражнения для самостоятельного решения ... 288

Глава 26. **Алканы** ... 289
26.1. Получение алканов ... 290
26.2. Химические свойства алканов ... 291
Пример решения задачи ... 294
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 295

Глава 27. **Циклоалканы** ... 299
27.1. Получение циклоалканов ... 300
27.2. Химические свойства циклоалканов ... 300
Примеры решения задач ... 302
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 304

Глава 28. **Алкены** ... 306
28.1. Получение алкенов ... 306
28.2. Химические свойства алкенов ... 307
Примеры решения задач ... 311
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 313

Глава 29. **Диеновые углеводороды** ... 318
29.1. Получение сопряженных алкадиенов ... 318
29.2. Химические свойства алкадиенов ... 319
Пример решения задачи ... 322
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 322

Глава 30. **Алкины** ... 325
30.1. Получение алкинов ... 325
30.2. Химические свойства алкинов ... 326
Примеры решения задач ... 328
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 329

Глава 31. **Ароматические углеводороды (арены)** ... 334
31.1. Получение аренов ... 334
31.2. Химические свойства аренов ... 335
Примеры решения задач ... 339
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 342

Глава 32. **Спирты** ... 347
32.1. Получение спиртов ... 348
32.2. Химические свойства спиртов ... 349
32.3. Многоатомные спирты ... 353
Примеры решения задач ... 356
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 358

Глава 33. **Фенолы** ... 363
33.1. Получение фенолов ... 363
33.2. Химические свойства фенолов ... 364
Пример решения задачи ... 367
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 367

Глава 34. **Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)** ... 370
34.1. Получение карбонильных соединений ... 371
34.2. Химические свойства карбонильных соединений ... 373
Примеры решения задач ... 376
Задачи и упражнения для самостоятельного решения ... 377

Глава 35. **Карбоновые кислоты** 381
35.1. Получение карбоновых кислот 382
35.2. Химические свойства карбоновых кислот 383
Пример решения задачи 387
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 387
Глава 36. **Сложные эфиры и жиры** 392
36.1. Получение сложных эфиров 393
36.2. Химические свойства сложных эфиров и жиров 393
Пример решения задачи 395
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 396
Глава 37. **Углеводы (сахара)** 401
37.1. Строение и стереоизомерия углеводов 401
37.2. Химические свойства углеводов 405
Примеры решения задач 409
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 409
Глава 38. **Амины** 415
38.1. Получение аминов 415
38.2. Химические свойства аминов 416
Примеры решения задач 418
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 419
Глава 39. **Аминокислоты, пептиды, белки** 426
39.1. Аминокислоты 426
39.2. Пептиды 429
39.3. Белки 431
Пример решения задачи 432
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 433
Глава 40. **Гетероциклические соединения. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты** 439
40.1. Гетероциклические соединения (гетероциклы) 439
40.2. Нуклеиновые основания 441
40.3. Нуклеозиды 442
40.4. Нуклеотиды 442
40.5. Нуклеиновые кислоты 443
Пример решения задачи 445
Задачи и упражнения для самостоятельного решения 446
Глава 41. **Высокомолекулярные соединения** 447
Глава 42. **Природные источники углеводородов** 451

Часть IV. **Приложения** 455
Приложение А. **Периодическая система химических элементов (таблица Д. И. Менделеева)** 456
Приложение Б. **Таблица растворимости кислот, солей и оснований в воде** 458
Приложение В. **Важнейшие природные соединения элементов** 460
Приложение Г. **Качественные реакции на ионы** 462
Приложение Д. **Качественные реакции на органические вещества** 463
Приложение Е. **Основные химические производства** 465

Предметный указатель 468

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

100 БАЛЛОВ ПО ХИМИИ.
ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
Учебное пособие

Редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Художник *В. А. Прокудин*
Корректор *И. Н. Панкова*
Оригинал-макет подготовлен *О. Г. Лапко* в пакете LaTeX 2_ε

Подписано к использованию 09.02.21.
Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

Данное издание основано на вышедшем в 2018 г. и к настоящему времени выдержавшим четыре переиздания однотомнике **«100 БАЛЛОВ ПО ХИМИИ. Полный курс для поступающих в вузы»**, который получил заслуженное признание у читателей. И это неспроста, ведь он написан талантливыми преподавателями химии, которые, с одной стороны, своевременно учитывают требования государственного образовательного стандарта, а с другой – не теряют обратной связи с читателями.

Эту книгу, которую Вы держите в руках, авторы существенно переработали – расширили теоретическую часть и увеличили число задач для самостоятельного решения.

Издание подготовлено высококвалифицированными специалистами, сотрудниками кафедры химии РНИМУ им. Н. И. Пирогова, ведущего медицинского вуза страны, под редакцией профессора РАН, доктора химических наук, научного руководителя университетской химико-биологической школы ХимБиоПлюс **Вадима Витальевича Негребецкого.**

Книга ориентирована на учащихся старших классов общеобразовательных и специализированных школ, лицеев, гимназий, поступающих в вузы, студентов колледжей, слушателей химических школ и подготовительных курсов, а также преподавателей химии для подготовки учащихся к сдаче ЕГЭ и участия в олимпиадах по химии.

► Широкий охват материала, от теории, изложенной очень доступно, до подробного разбора сложных задач – вот отличительная черта всех учебников известного авторского коллектива. Рекомендую всем для качественной подготовки не только к ЕГЭ, но и олимпиадам разного уровня. ◄

С. З. Вацадзе, проф. РАН (МГУ им. М. В. Ломоносова).

► Новая серия учебников авторов уже хорошо известной читателям книги «100 баллов по химии. Полный курс для поступающих в вузы» продолжает традицию создания профессионально выверенных и вместе с тем очень доступных учебников для школьников. Уникальный формат подачи теории, задач и вопросов для ЕГЭ, авторских задач олимпиадного уровня безусловно привлечет широкий круг читателей от школьников до учителей. ◄

А. А. Корлюков, проф. РАН (Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова)