

БАКАЛАВР

АКАДЕМИЧЕСКИЙ

И. В. Анфиногенова,
А. В. Бабков,
В. А. Попков

ХИМИЯ

для непрофильных
направлений

Учебник и практикум
2-е издание

УМО ВО
РЕКОМЕНДУЕТ

 **Юрайт**
ИЗДАТЕЛЬСТВО
biblio-online.ru

И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков

ХИМИЯ ДЛЯ НЕПРОФИЛЬНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ

УЧЕБНИК И ПРАКТИКУМ ДЛЯ ВУЗОВ

2-е издание, исправленное и дополненное

*Рекомендовано Учебно-методическим отделом высшего образования в качестве
учебника и практикума для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по непрофильным направлениям*

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2021

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

А64

Авторы:

Анфиногенова Ирина Викторовна — заместитель директора по содержанию основного и среднего общего образования Государственного бюджетного общеобразовательного учреждения «Школа № 1571»;

Бабков Александр Васильевич — доктор химических наук, профессор кафедры общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации;

Попков Владимир Андреевич — профессор, доктор педагогических наук, доктор фармацевтических наук, заведующий кафедрой общей химии лечебного факультета Первого Московского государственного медицинского университета имени И. М. Сеченова, лауреат премии Президента Российской Федерации в области образования, действительный член Российской академии образования, заслуженный деятель науки Российской Федерации.

Рецензенты:

Кузьменко Н. Е. — профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

Семенихина О. В. — преподаватель химии Педагогического колледжа № 10.

Анфиногенова, И. В.

А64 Химия для непрофильных направлений : учебник и практикум для вузов / И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2021. — 291 с. — (Высшее образование). — Текст: непосредственный.

ISBN 978-5-534-10633-6

Учебник состоит из трех разделов, в которых раскрываются основные законы общей, органической и неорганической химии. В первом разделе рассмотрены периодический закон Д. И. Менделеева, строение вещества, химические реакции и растворы. Второй раздел посвящен характеристике металлов и неметаллов. В третьем разделе описано строение органических соединений, представлены особенности углеводов, кислород- и азотсодержащих органических веществ.

Каждый параграф сопровождается вопросами и заданиями для самопроверки.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования.

Для студентов академического бакалавриата непрофильных направлений.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

© Анфиногенова И. В., Бабков А. В.,
Попков В. А., 2007

© Анфиногенова И. В., Бабков А. В.,
Попков В. А., 2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2021

ISBN 978-5-534-10633-6

Оглавление

Предисловие	7
-------------------	---

Раздел I. ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1. Периодический закон Д.И.Менделеева и строение атома	11
1.1. Атомы и химические элементы	11
1.2. Периодический закон Д. И. Менделеева.....	16
1.3. Строение атома.....	20
1.4. Периодически изменяющиеся свойства атомов.....	32
Глава 2. Строение вещества. Химическая связь	35
2.1. Физическая природа связей между атомами	35
2.2. Кратные (двойные и тройные) связи	38
2.3. Пространственное строение молекул.....	40
2.4. Ковалентная полярная связь. Ионная связь.....	42
2.5. Металлическая связь	45
2.6. Водородная связь.....	45
2.7. Типы кристаллических структур.....	47
2.8. Комплексные соединения	49
Глава 3. Химические реакции	53
3.1. Расчеты по уравнениям химических реакций.....	53
3.2. Энергетика химических реакций.....	56
3.3. Классификация реакций.....	60
3.4. Кинетика химических реакций	62
3.5. Катализ.....	68
3.6. Химическое равновесие	71
3.7. Окислительно-восстановительные реакции	76
Глава 4. Растворы.....	86
4.1. Роль растворов в природе и технике	86
4.2. Концентрация растворов	89
4.3. Растворители и растворимость.....	95
4.4. Ионные реакции в растворах электролитов	100
4.5. Гидролиз солей	107

**Раздел II.
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Глава 5. Металлы.....	113
5.1. Общая характеристика.....	113
5.2. Элементы <i>s</i> -блока.....	116
5.3. Элементы <i>p</i> -блока. Алюминий.....	122
5.4. Элементы <i>d</i> -блока ;.....	126
Глава 6. Неметаллы	138
6.1. Общая характеристика.....	138
6.2. Водород.....	140
6.3. Элементы группы VIIA.....	142
6.4. Элементы группы VIA.....	149
6.5. Элементы группы VA.....	162
6.6. Элементы группы IVA.....	175

**Раздел III.
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Глава 7. Строение органических соединений	189
7.1. Предмет органической химии.....	189
7.2. Общая характеристика органических соединений.....	191
7.3. Строение молекул органических соединений.....	195
7.4. Гомологи и изомеры	199
7.5. Классификация и номенклатура органических соединений.....	201
7.6. Реакции органических соединений.....	205
Глава 8. Углеводороды.....	209
8.1. Общая характеристика.....	209
8.2. Предельные углеводороды.....	210
8.3. Этиленовые углеводороды.....	216
8.4. Диеновые углеводороды	221
8.5. Ацетиленовые углеводороды	224
8.6. Ароматические углеводороды.....	226
Глава 9. Кислородсодержащие органические вещества	231
9.1. Общая характеристика.....	231
9.2. Спирты и простые эфиры.....	234
9.3. Фенолы	240
9.4. Альдегиды и кетоны	242
9.5. Карбоновые кислоты и их производные	244
Глава 10. Азотсодержащие органические вещества.....	252
10.1. Общая характеристика.....	252
10.2. Амины	254
10.3. Гетероциклические соединения.....	257

Глава 11. Важнейшие классы биоорганических соединений...	260
11.1. Углеводы	260
11.2. Жиры	267
11.3. Аминокислоты	271
11.4. Белки	275
11.5. Нуклеотиды	280
Приложения	286
Список литературы	288
Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам	289

Предисловие

Химия — одна из наук, к которым все и всегда проявляют повышенный интерес. Людей интересуют возможности применения химии в быту, полезные и вредные свойства разных веществ, в том числе лекарственных препаратов, вопросы сохранения окружающей среды и т. д. Химические процессы лежат в основе самого нашего существования. Каждый живой организм построен из необычайно сложных органических веществ, при этом его жизнедеятельность невозможна и без таких простых веществ, как вода, кислород, неорганические соли. Все живое постоянно поглощает разнообразные вещества и преобразует их в соответствии с определенными природой потребностями. Если возникают заболевания, с ними борются с помощью лекарств — веществ, извлеченных из растений или полученных и изученных химиками. В повседневной жизни человек постоянно сталкивается с какими-либо объектами, и все они имеют определенную химическую природу. Таким образом, для получения базового образования знание химии оказывается совершенно необходимым.

Данный учебник состоит из трех разделов: общая химия, неорганическая химия и органическая химия. В них рассматриваются основные законы химии, современные представления о строении атома, вещества, природа химических связей; свойства металлов и неметаллов во взаимосвязи с положением их в Периодической таблице элементов Д. И. Менделеева; классификация органических веществ, их строение и свойства, биологическое значение веществ.

При работе с учебником рекомендуется выполнять встречающиеся в тексте задания. Это позволит проверить, насколько глубоко усвоен новый материал. Как правило, выполнение задания заставляет вернуться к прочитанному, а это способствует закреплению знаний.

В результате изучения материалов данного учебника студент должен **знать**

- Периодический закон Д. И. Менделеева;
- строение атома;
- классификацию химических реакций; общую характеристику металлов и неметаллов, а также их элементный состав;
- строение органических соединений;
- характеристику углеводов, кислород- и азотсодержащих веществ;

уметь

- составлять электронные конфигурации атомов;
- определять характер химических связей в различных соединениях;
- рассчитывать массовую долю вещества в растворах; элементный состав;
- определять принадлежность химических элементов к металлам и неметаллам;
- проводить расчеты по уравнениям химических реакций;
- применять органические кислоты в домашнем хозяйстве;

владеть

- навыками определения заряда ядра, числа протонов, нейтронов и электронов в изотопах различных элементов;
- написания уравнений различных химических реакций;
- расчета степени окисления атомов в различных соединениях;
- составления названий углеводородов и других веществ и написания структурных формул органических соединений.

Материалы этой работы рекомендуются студентам академического бакалавриата непрофильных направлений.

Авторы желают всем успехов в изучении химии и будут благодарны за замечания и предложения по совершенствованию учебника.

Раздел I

ОБЩАЯ ХИМИЯ

Глава 1

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА И СТРОЕНИЕ АТОМА

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- современную формулировку Периодического закона Д. И. Менделеева;
- основные закономерности изменения свойств химических элементов в группах и периодах Периодической таблицы;

уметь

- составлять электронные конфигурации атомов с указанием валентных электронов;
 - давать общую характеристику химических элементов главных и побочных подгрупп и их соединений по положению в Периодической системе с учетом строения атома.
-

1.1. Атомы и химические элементы

Человек живет в весьма сложном мире, характеризующемся не только разнообразием всевозможных объектов природы и искусственно создаваемых изделий, но и их изменчивостью. Изменения, затрагивающие материал каких-либо объектов, относятся к области, изучаемой химией.

Химия — это наука о веществах, их строении, свойствах и превращениях.

Вещества (материалы) и все, что из них состоит, имеют способность дробиться и разрушаться. Собственный опыт позволяет каждому вспомнить примеры разрушения и измельчения камня, древесины, металла и т. д.

Подобные наблюдения позволили мыслителям Древней Греции сформировать представления о пределах дробления вещества, об атомах как мельчайших неделимых частицах. Однако даже на современном уровне знаний достоверно неизвестны такие мельчайшие частицы, которые не могли бы делиться далее. Тем не менее представление об атомах как неделимых частицах сохранилось, приобретя строгое научное содержание.

Газообразные вещества при обычных условиях¹ состоят из свободно движущихся микрочастиц — молекул. Сильное нагревание газов ведет к распаду молекул на еще меньшие частицы, которым и присвоено название «атом». Известны шесть газообразных веществ: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон, атомы которых вообще не образуют молекул. Жидкие и твердые вещества при нагревании также переходят в газообразное состояние в виде молекул, но при температуре 4000—5000 °С даже самые устойчивые молекулы распадаются на отдельные атомы. В газе на уровне видимой поверхности Солнца (5800 °С) имеются только несвязанные между собой атомы.

Важнейшая отличительная особенность атомов состоит в том, что из них в процессе охлаждения вновь образуются молекулы, и в соответствующих условиях получают определенные вещества. Это означает, что атомы при любых химических превращениях сохраняются: они не делятся на части, не укрупняются, не исчезают; атом одного вида не превращается в атом другого вида. Все это позволяет рассматривать атом как наибольшую (а не наименьшую, как часто можно встретить в книгах) микрочастицу вещества, сохраняющуюся при химических превращениях. Это выражается в знакомых вам уравнениях химических реакций: число атомов каждого вида слева и справа от знака равенства одинаково.

Атом представляет собой сложную микрочастицу, состоящую из тяжелого (более 99,97 % всей массы атома) ядра и удерживаемых его притяжением, непрерывно движущихся легких электронов. Ядро атома образовано микрочастицами двух видов — протонами и нейтронами. Протоны имеют положительный электрический заряд, чем и обусловлено притяжение отрицательно заряженных электронов. Атом в целом — электронейтральная частица. Перечисленные микрочастицы трех видов, составляющие атом, называют *субатомными*. Важнейшие свойства субатомных частиц приведены в табл. 1.1. Следует обратить внимание на то, что масса как протонов, так и нейтронов близка к единице (в атомных единицах массы). Поэтому масса атомного ядра и всего атома близка к целому числу, равному суммарному числу протонов и нейтронов; эту сумму называют *массовым числом*.

Таблица 1.1

Субатомные частицы

Частица	Символ	Масса, а.е.м.	Заряд	Спин s (вращение)
Нейтрон	n^0	1,0087	0	1/2
Протон	p^+	1,0073	+1	1/2
Электрон	e^-	0,00055	-1	1/2

Примечание. В качестве атомной единицы массы (а.е.м.) принята 1/12 массы атома изотопа ^{12}C .

¹ Под обычными условиями подразумевают те значения температуры и давления, при которых человек может существовать без герметичных изолирующих приспособлений — скафандров.

Объяснение сложной структуры атома и законов движения и взаимодействия электронов, протонов и нейтронов явилось гигантским достижением науки прошлого века. Однако так и остается не выясненным вопрос о причине существования атомов и управляющих ими законах.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химический элемент — важнейшее понятие химии. Порядковый номер элемента в Периодической таблице Д. И. Менделеева совпадает с зарядом ядра атома.

Атомы с одинаковым зарядом ядра могут содержать разное число нейтронов и различаться по массе. Вследствие этого в науке возникло понятие «нуклид».

Нуклид — это совокупность атомов с одинаковым зарядом и массой ядра.

В составе химического элемента может быть несколько нуклидов. Такие нуклиды называют *изотопами*.

Химические элементы обозначают символами. Для обозначения нуклидов или изотопов к символу слева добавляют нижний индекс — заряд ядра и верхний индекс — массовое число. Некоторые элементы представлены в природе одним изотопом (фтор, алюминий); у олова число природных изотопов достигает 10. Химический элемент углерод состоит из трех изотопов: $^{12}_6\text{C}$ (98,9 %), $^{13}_6\text{C}$ (1,1 %) и $^{14}_6\text{C}$ (следы).

Пример 1.1

Определите заряд ядра, число протонов, нейтронов и электронов в атомах изотопов кремния $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{29}_{14}\text{Si}$, $^{30}_{14}\text{Si}$.

В Периодической таблице Д. И. Менделеева порядковый номер кремния 14. Следовательно, атомы кремния содержат 14 протонов и 14 электронов. Число нейтронов (N) равно разности между массовым числом (A) и числом протонов (Z): $N = A - Z$. Таким образом, в изотопах кремния $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{29}_{14}\text{Si}$, $^{30}_{14}\text{Si}$ имеется 14, 15 и 16 нейтронов соответственно.

Важная характеристика атома — его масса. За *атомную единицу массы* (а.е.м.) принята 1/12 массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$:

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m(^{12}_6\text{C}) = \frac{1}{12} \cdot 1,993 \cdot 10^{-23} \text{ г} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}.$$

Относительная атомная масса (A_r) химического элемента — это отношение массы атома к атомной единице массы.

Относительные атомные массы химических элементов (далее для краткости — атомные массы) близки к целым числам, если в природе данные элементы представлены только одним изотопом или содержание одного из изотопов сильно преобладает над другими, как, например, в случае углерода. Для некоторых элементов содержание отдельных изотопов в природной смеси сопоставимо, и тогда атомная масса существенно отличается от целого числа.

Пример 1.2

Рассчитайте массовые доли изотопов $^{35}_{17}\text{Cl}$ и $^{37}_{17}\text{Cl}$ в природном хлоре.

Зная, из каких изотопов состоит природный хлор и атомную массу хлора, можно сделать вывод, что в природе преобладает легкий изотоп хлора, так как среднее значение $A_r = 35,453$ ближе к 35, чем к 37. Представим известные и неизвестные характеристики для 1 моля (35,453 г) хлора в виде следующей схемы:

	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	Σ
M , г/моль	35	37	—
n , моль	x	y	1
m , г	$35x$	$37y$	35,45

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 1, \\ 35x + 37y = 35,453. \end{cases}$$

Решая систему, получим $x = 0,7735$ моль, $y = 0,2265$ моль.

Рассчитаем массовые доли изотопов:

$$\omega(^{37}_{17}\text{Cl}) = \frac{37 \cdot 0,2265}{35,453} = 0,236 \text{ (23,6 \%)},$$

$$\omega(^{35}_{17}\text{Cl}) = \frac{35 \cdot 0,7735}{35,453} = 0,764 \text{ (76,4 \%)}. \quad \text{---}$$

Таким образом, массовая доля изотопа $^{37}_{17}\text{Cl}$ равна 23,6 %, изотопа $^{35}_{17}\text{Cl}$ — 76,4 %.

Чтобы понять причину удивительной устойчивости атомных ядер при химических реакциях, рассмотрим пример.

Пример 1.3

Алюминий в природе представлен одним изотопом с массовым числом 27, однако точное значение его относительной атомной массы $A_r = 26,98154$. Совпадает ли это значение с суммой масс частиц в атоме алюминия?

Ядро алюминия состоит из 13 протонов и 14 нейтронов. Масса как протона, так и нейтрона превышает 1 а.е.м., поэтому суммарная масса 27 этих частиц и еще 13 электронов заведомо больше 27. Рассчитаем эту суммарную массу (см. данные табл. 1.1):

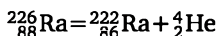
$$\Sigma A_r = 13 \cdot 1,0073 + 14 \cdot 1,0087 + 13 \cdot 0,00055 = 27,22385.$$

Недостаток атомной массы составляет

$$\Delta A_r = 27,22385 - 26,98154 = 0,24231.$$

На 1 моль (27 г) алюминия, образовавшегося из протонов, нейтронов и электронов, недостаток массы составляет более 242 мг! Эта масса теряется в результате выделения энергии связи в образующемся устойчивом атомном ядре (согласно формуле Эйнштейна $E = mc^2$). Энергия, выделяющаяся при химических реакциях, на много порядков меньше и не может вызвать поддающееся обнаружению изменение массы реагирующих веществ. Поэтому и действует эмпирический (установленный на основе эксперимента) закон сохранения массы в химии. Однако если, например, можно было бы взвесить 665 тыс. т угля с точностью до 0,1 г, сжечь его в кислороде, масса которого точно известна, и точно определить массу образовавшегося углекислого газа, то была бы обнаружена такая же убыль массы, как вычислено для 27 г алюминия.

Однако не все атомные ядра устойчивы. Химические элементы начиная с полония ($N^{\circ} 84$) радиоактивны; их ядра спонтанно (без какого-либо воздействия) выбрасывают заряженные частицы и кванты γ -излучения, превращаясь в ядра других элементов. Для радиоактивных превращений записывают уравнения реакций, похожие на уравнения химических реакций, но в них не сохраняются химические элементы; обязательно сохраняются массовое число и электрические заряды; например:



Атом радиоактивного элемента (металла) радия выбрасывает из своего ядра ядро гелия (его называют α -частицей) и превращается в атом другого радиоактивного элемента — радона. Скорость этого превращения характеризуется периодом полураспада 1600 лет. Можно подсчитать, что при такой скорости в 1 г радия каждую секунду распадаются $1,2 \cdot 10^{14}$ атомов.

Ядерные реакции идут также при участии нейтронов и разогнанных в ускорителях до околосветовых скоростей протонов, электронов и ядер разных атомов. В результате получают радиоактивные изотопы всех известных в природе элементов, а также атомы не существующих в природе трансурановых (следующих за ураном) элементов. Эти искусственно полученные элементы постепенно заполняют пустые клетки в седьмом периоде Периодической таблицы Д. И. Менделеева.

Вопросы и задания

1. Что является предметом изучения химии?
2. Охарактеризуйте понятия «атом», «химический элемент».
3. Какие субатомные частицы составляют атом?

4. Как определяют заряд ядра, число электронов в атоме?
5. Как рассчитать число протонов и нейтронов в ядре данного атома?
6. Дайте определение понятия «изотоп». Назовите химические элементы, имеющие природные изотопы.
7. Назовите химические элементы, ядра атомов которых содержат 8 и 13 протонов.
8. Укажите число субатомных частиц в атомах фосфора и кальция.

1.2. Периодический закон Д. И. Менделеева

Каждый химический элемент проявляет определенный комплекс свойств, присущих только ему и отличающих его от других химических элементов. К наиболее общим свойствам относятся валентность, характерные типы связей, способность образовывать химические соединения с другими элементами. Для ста наиболее изученных химических элементов получен огромный объем информации. Развитие химии шло бы медленнее и в значительной мере непредсказуемо, если бы химические элементы не были объединены в единую систему Периодическим законом, открытым Д. И. Менделеевым в 1869 г. В настоящее время *Периодический закон* формулируют следующим образом.

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

Сущность периодичности сводится к тому, что при расположении элементов в порядке увеличения зарядов ядер получаемая последовательность распадается на периоды похожих по свойствам химических элементов. Объективная сложность явления периодичности состоит в том, что периоды постепенно удлиняются, образуя ряды из 8, 18 и 32 элементов, причем первый период состоит только из двух элементов: водорода и гелия.

Периодический закон Д. И. Менделеева не имеет простого математического выражения. Он наглядно представлен Периодической таблицей (Периодической системой элементов) Д. И. Менделеева.

Первым в Периодической системе стоит самый легкий элемент — водород. Следом за ним идет благородный газ гелий, заканчивающий первый период. В остальных периодах первыми элементами являются щелочные металлы, а последними — благородные газы. Во втором и третьем периодах, называемых *малыми*, по восемь химических элементов. Во втором и третьем периодах при переходе слева направо от лития к неону и от натрия к аргону наблюдается быстрое изменение свойств простых веществ от металлических к неметаллическим. Соответствующим образом изменяются и свойства химических соединений. Таким образом, во втором и третьем периодах наблюдается явление периодичности.

Четвертый и пятый периоды содержат по 18 химических элементов, их называют *большими*. Два первых и шесть последних элементов в них аналогичны стоящим выше элементам второго и третьего периодов. Но между ними появляются по 10 дополнительных элементов-металлов: от скандия до цинка в четвертом периоде и от иттрия до кадмия в пятом периоде. Подобные им элементы имеются и в шестом периоде. Все они называются *переходными металлами*. В частности, к ним относятся известные с древних времен железо, медь, серебро, золото, ртуть, а также практически очень важные титан, хром, марганец, вольфрам и др.

Шестой период оказывается еще более длинным. Он содержит уже 32 химических элемента. После первых трех элементов: цезия, бария и лантана — аналогичных элементам 4-го и 5-го периодов, появляются 14 дополнительных элементов, очень похожих друг на друга и на лантан. Эти элементы называют *лантаноидами*. Для придания Периодической таблице компактной формы обычно их помещают отдельно под остальными элементами. Стоящий следом за лантаноидами гафний и все последующие элементы 6-го периода аналогичны элементам 5-го периода.

Седьмой период согласно теоретическим представлениям имеет такую же структуру, как шестой. После франция, радия и актиния, аналогичных цезию, барию и лантану, следуют 14 элементов, называемых *актиноидами*, за ними переходные металлы и, наконец, шесть завершающих элементов, аналогичных элементам остальных периодов. Однако все химические элементы 7-го периода неустойчивы, радиоактивны. О последних девяти элементах этого периода пока нет достоверных данных. Можно лишь сказать, что из-за неустойчивости атомов время их жизни настолько мало, что нет полной уверенности в возможности их получения и обнаружения. Атомы последних из уже открытых элементов крайне неустойчивы. Все они уже распались и «существуют» только в клетках Периодической таблицы. Но для науки важно, что они были получены, и этим подтверждено одно из следствий Периодического закона Д. И. Менделеева.

В структуре Периодической системы элементов имеют значение как периоды, так и группы (вертикальные колонки) элементов. Элементы одной группы разных периодов сходны по химическим свойствам. Химические элементы 2-го и 3-го периодов и их аналоги 4—7-го периодов образуют восемь групп, которые принято обозначать римскими цифрами с добавлением заглавной буквы А: IA, IIA и т. д. В больших периодах появляются семейства переходных металлов; из них складываются группы по три элемента, их также нумеруют римскими цифрами от I до VIII, но с добавлением заглавной буквы В. Во многих книгах группы А называют *главными*, группы В — *побочными*. Поскольку в больших периодах находятся по 10 переходных металлов, а групп в таблице — восемь, в соответствии с идеей Д. И. Менделеева к одной из групп — VIIIB — относят по три переходных металла в каждом периоде. Эта группа отличается по структуре от остальных.

В группах по мере возрастания номера периода (сверху вниз) наблюдается определенная закономерность в изменении свойств элементов. Например, в группе VIIA (галогены) от фтора к астату уменьшается химическая активность простых веществ, а в группе IA (щелочные металлы) от лития к францию активность увеличивается. В группах IA—VIIA наиболее плавное изменение свойств проявляется у элементов 3—6-го периодов, а свойства элементов 2-го периода существенно отличаются от свойств последующих элементов.

Периодическую таблицу Д. И. Менделеева представляют в двух вариантах: длиннопериодном и короткопериодном. В длиннопериодном варианте все элементы периода расположены в один ряд, причем элементы групп A и B образуют отдельные колонки. В короткопериодном варианте 4—7-й периоды разделены на два ряда. В этом случае группы A и B с одинаковыми номерами оказываются в одних и тех же колонках. Обе формы Периодической таблицы равноценны.

На примере элементов 3-го периода проанализируем характер изменения их свойств в периоде (табл. 1.2). Первые два элемента образуют основные оксиды и проявляют постоянную валентность. Следующий за ними элемент третьей группы, алюминий, образует амфотерный оксид. В четвертой группе кремний образует кислотный оксид. В следующих трех группах усиливаются кислотные свойства оксидов фосфора, серы и хлора. Таким образом, при переходе в периоде по группам слева направо происходит изменение свойств оксидов от основных к кислотным. Это соответствует понижению металличности в периоде слева направо. Высшая валентность в оксидах для всех элементов периода совпадает с номером группы. В водородных соединениях валентность возрастает от 1 до 4 при переходе от первой к четвертой группе и затем снова уменьшается до 1 в седьмой группе. Аналогично изменяется валентность элементов и в соединениях с галогенами (F, O, Br, I).

Периодический закон Д. И. Менделеева уже более ста лет незаметно служит при исследовании свойств химических элементов, облегчает изучение химии, позволяет предвидеть свойства любого химического элемента и его соединений исходя из свойств более подробно изученных аналогов.

Пример 1.4

Напишите уравнение реакции между гидроксидом цезия и селеноводородом.

Ранее мы не сталкивались с соединениями цезия и селена, но знаем свойства гидроксидов натрия и калия (аналоги гидроксида цезия) и сероводорода (аналог селеноводорода). По аналогии напомним формулы химических соединений: CsOH, H₂Se. Первое соединение должно проявлять свойства основания, второе — кислоты. Поэтому реакцию можно написать так:

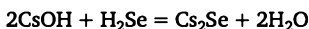


Таблица 1.2

Свойства химических элементов 3-го периода

Характеристика	Номер группы							
	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Химический элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Относительная атомная масса	23	24	27	28	31	32	35,5	40
Простое вещество	Металл	Металл	Металл	Неметалл	Неметалл	Неметалл	Неметалл	Неметалл
Валентность в соединении с водородом	1	2	3	4	3	2	1	0
	NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	
Валентность в соединении с кислородом	1	2	3	4	5	6	7	0
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	
Свойства оксида	Основные	Основные	Амфотер- ные	Кислотные	Кислотные	Кислотные	Кислотные	—
Состав гидроксида	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	—
Свойства гидроксида	Основные	Основные	Амфотер- ные	Кислотные	Кислотные	Кислотные	Кислотные	—
Ослабление основных свойств								Усиление кислотных свойств

Применять Периодический закон все же следует с достаточной гибкостью и не забывать о том, что химические элементы одной группы не тождественны между собой, а являются аналогами. При переходе от верхнего элемента в группе к стоящим ниже не только происходят количественные изменения в свойствах, но могут появляться и неожиданные свойства. Долгое время считалось, что элементы группы VIIIA, благородные газы, имеют валентность, равную нулю, и не образуют молекул. Однако в 1962 г. было получено первое химическое соединение ксенона XePtF_6 . Это произвело большое впечатление на ученых. Теперь известно достаточно много соединений криптона и ксенона с фтором и кислородом. Только гелий, неон и аргон остаются в нашем представлении элементами, не вступающими в химические взаимодействия.

Вопросы и задания

1. В каком году был открыт Периодический закон?
2. Приведите современную формулировку Периодического закона Д. И. Менделеева.
3. Опишите структуру Периодической таблицы Д. И. Менделеева.
4. Охарактеризуйте положение химических элементов № 3, 16, 31 в Периодической таблице Д. И. Менделеева.
5. Напишите общие формулы водородных соединений и высших оксидов элементов IVA группы Периодической таблицы.
6. На основании положения кальция в Периодической таблице напишите формулы его высшего оксида, гидроксида и хлорида.
7. Укажите элементы в Периодической таблице, названные в честь государств, выдающихся ученых и небесных тел.

1.3. Строение атома

Опыты английского ученого Э. Резерфорда (*Ernest Rutherford*) по прохождению α -лучей через металлическую фольгу (1911 г.) показали, что в строении атомов есть сходство с Солнечной системой. Вокруг тяжелого ядра, которое можно сравнить с Солнцем, вращаются электроны, аналогичные планетам. Но коренное отличие состоит в том, что электроны не имеют замкнутых траекторий движения (орбит), подобных орбитам планет.

Атомы поглощают и излучают световую энергию, создавая характерные наборы спектральных линий. Если световой луч проходит через газ и после этого разветвляется в спектр стеклянной призмой, то на светлом фоне появляются темные линии поглощения, характеризующиеся длиной волны (λ) или частотой (ν): $\nu = c/\lambda$ (c — скорость света). Горячий газ сам излучает световую энергию, давая светлые линии на темном фоне. Это спектр излучения (рис. 1.1). Спектры используют для установления состава газовых смесей, так как каждый химический элемент дает свой неповторимый набор спектральных линий.

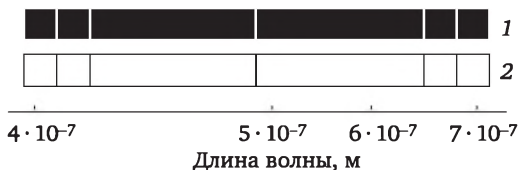


Рис. 1.1. Фрагмент спектра излучения (1) и спектра поглощения (2) водорода

Однако для понимания строения атома важно само существование линейчатых спектров. Спектры возникают в результате поглощения и излучения электронами квантов электромагнитного излучения (фотонов) только определенной энергии, которая связана с частотой:

$$E = h\nu, \quad (1.1)$$

где h — постоянная Планка, равная $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Следовательно, энергия самих электронов принимает лишь некоторые разрешенные значения и изменяется только скачкообразно. В этом состоит важное отличие характера движения электронов от движения планет.

Еще большее своеобразие в движение электронов в атоме вносят волновые свойства микрочастиц. Экспериментально было обнаружено, что электроны претерпевают дифракцию (рассеяние) при прохождении через отверстия в металле подобно световым волнам. Французский физик Луи де Бройль пришел к выводу, что волновые свойства присущи вообще всем материальным объектам: и микрочастицам, и массивным телам — причем длина волны зависит от скорости (v) и массы (m) данного объекта:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \quad (1.2)$$

Волновые свойства макрообъектов, таких как теннисный мяч, летящая муха, искусственный спутник Земли, не различимы на фоне собственных размеров предмета, и учитывать их практически не требуется. Например, первый искусственный спутник Земли массой 84 кг и диаметром 0,58 м (СССР, 1957 г.) двигался со скоростью 7900 м/с. Рассчитаем длину волны этого спутника:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{84 \text{ кг} \cdot 7900 \text{ м/с}} = 9,99 \cdot 10^{-40} \text{ м}.$$

При указанном диаметре спутника и тем более радиусе его орбиты 7900 км такая длина волны никак не может проявиться. Иное положение с электроном в атоме. Масса электрона $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, скорость его движения в атоме водорода (по теории Бора) $v = 2,2 \cdot 10^6$ м/с. Вычисляем длину волны электрона:

$$\lambda = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 2,2 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 3,3 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,33 \text{ нм.}$$

Сама по себе эта длина волны тоже весьма мала, но ее надо сравнивать с размером атома, где движется электрон. Радиус атома водорода равен лишь 0,053 нм. В этом и состоит чрезвычайно важное отличие системы «электрон — ядро» от такой системы, как «искусственный спутник — Земля». Длина волны электрона в 6 раз превышает радиус атома. Поэтому волновые свойства электрона в атоме не только проявляются, но длина его волны и определяет размер атома — она совпадает с длиной окружности радиусом 0,053 нм.

Наши привычные представления о движении тел не позволяют представить себе совмещение в одном объекте волновых и корпускулярных свойств (корпускула — частица). Волновое движение электрона в атоме создает эффект распределения его в некотором объеме, в центре которого находится ядро атома. Движущийся электрон приобретает сходство с облаком пара. Из этой аналогии возникло общепринятое представление об электронных облаках в атоме. Можно вычислить вероятность (P) появления электрона в малом объеме пространства dV . Отношение P/dV называют *плотностью вероятности*, или *плотностью электронного облака*. По мере удаления от ядра плотность электронного облака убывает и на некотором расстоянии может считаться равной нулю. Это расстояние приблизительно соответствует радиусу сферы, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90 %.

Область пространства в атоме, соответствующую 90%-ной вероятности пребывания электрона, называют **орбиталью**.

Характеристики состояния электрона. Квантовые числа. Полное описание состояния электрона в атоме включает следующие характеристики: энергия электрона, размер и форма орбитали, пространственная ориентация орбитали, спин (направление собственного вращения электрона). Все эти характеристики могут изменяться только скачкообразно. Как следует из квантово-механической теории, они зависят от набора квантовых чисел, которыми можно заменить абсолютные значения соответствующих величин. Например, энергия электрона в атоме водорода определяется формулой

$$E = -R \frac{1}{n^2}, \quad (1.3)$$

где n — *главное квантовое число*, принимающее значения натурального ряда чисел: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ..., ∞ ; постоянная $R = 2,18 \cdot 10^{-18}$ Дж.

Однако в химии при рассмотрении состояния электрона можно не вычислять его энергию по формуле (1.2), а только указать число n .

Некоторые из возможных значений энергии электрона в атоме водорода показаны на рис. 1.2. За нуль принимают энергию свободного

электрона, поэтому его энергия в атоме оказывается отрицательной. Пониженная энергия электрона, когда он входит в состав атома, означает невозможность для него покинуть сферу притяжения ядра без получения энергии извне. Увеличение энергии электрона и соответственно главного квантового числа происходит при поглощении им квантов электромагнитного излучения, при этом также растет радиус орбитали (рис. 1.3). Линии в спектрах поглощения и излучения атомов водорода соответствуют разным переходам между энергетическими уровнями.

Рассмотрим второе квантовое число — орбитальное (l); оно принимает значения 0 (s), 1 (p), 2 (d), 3 (f), ..., $n - 1$. В скобках даны буквы, которыми заменяют значения орбитального квантового числа для удобства записи. Можно сказать, что орбитальное квантовое число подчинено главному, поскольку принимает ряд значений, максимальное из которых равно $n - 1$.

Орбитальное квантовое число определяет количество движения электрона и связанную с этим форму орбитали (рис. 1.4). Все орбитали s сферические. Орбитали p имеют форму объемной восьмерки, их можно сравнить также с гантелью или песочными часами. Орбитали d похожи на лист клевера. Еще более сложна форма f -орбитали. Форма орбиталей имеет важнейшее значение в химии, она определяет пространственное расположение атомов в молекулах.

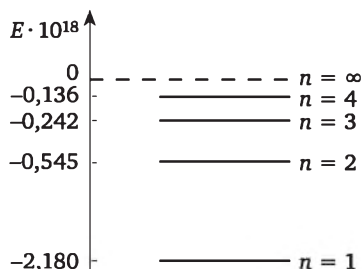


Рис. 1.2. Энергетические уровни электрона в атоме водорода

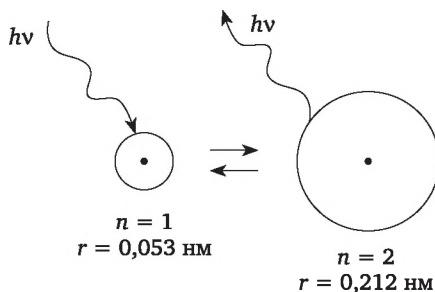


Рис. 1.3. Изменение радиуса (r) орбитали в зависимости от главного квантового числа (n)

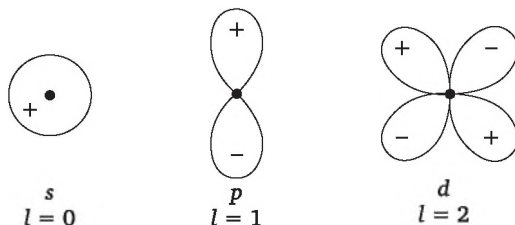


Рис. 1.4. Форма атомных s -, p -, d -орбиталей

Водород — единственный атом, энергия электрона которого определяется только главным квантовым числом. Для всех остальных атомов в результате отталкивания между электронами появляется зависимость энергии не только от главного, но и от орбитального квантового числа. Энергетические уровни распадаются на *подуровни*, число которых равно числу значений l (рис. 1.5). Подуровни имеют двойное обозначение: главное квантовое число обозначают цифрой, орбитальное квантовое число — буквой. Таким образом, энергетическому уровню соответствует не одно значение энергии, а набор разных значений по числу значений орбитального квантового числа. Не распадается на подуровни только первый энергетический уровень. На рис. 1.5 видно, что начиная с $n = 4$ происходит частичное наложение энергетических зон, соответствующих отдельным уровням. Так, подуровень $4s$ расположен ниже, чем подуровень $3d$. Полная последовательность возрастания энергии подуровней определяется с помощью матрицы, показанной на рис. 1.6. Проходя по колонкам матрицы, начиная с ячейки $1s$, снизу вверх, получаем искомую последовательность.

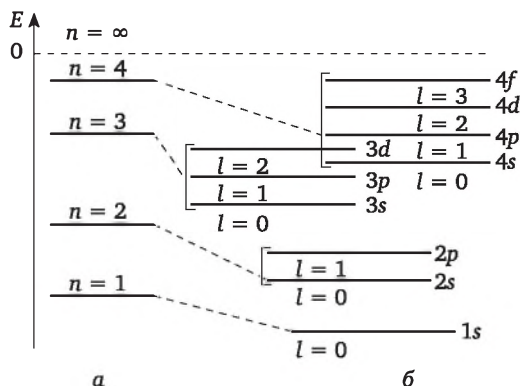


Рис. 1.5. Энергетические уровни электрона в атоме водорода (а) и в остальных атомах (б)

Следующее квантовое число называют *магнитным* (m). Название связано с расщеплением некоторых спектральных линий атомов в маг-

нитном поле на несколько близко расположенных линий. Это объясняется существованием в атоме электронных состояний, не различающихся по энергии в обычных условиях, но приобретающих разную энергию в магнитном поле. Эти состояния и характеризуются магнитным квантовым числом, принимающим все целочисленные значения от $-l$ до $+l$. Таким образом, магнитное квантовое число связано с орбитальным квантовым числом. Взаимосвязь трех квантовых чисел представлена в табл. 1.3.

Магнитное квантовое число определяет возможную пространственную ориентацию орбиталей. В случае s -орбитали ориентация однозначна, так как при любых поворотах в пространстве сфера совпадает сама с собой, поэтому s -подуровень состоит только из одной орбитали.

Гантелеобразные p -орбитали ориентируются вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (рис. 1.7), которые можно совместить с осями координат. Таким образом, при трех значениях m_l , соответствующих $l = 1$ (p -подуровень), существуют три различным образом ориентированные орбитали. При $l = 2$ (d -подуровень) имеются пять орбиталей, так как возможно пять значений m_l , а при $l = 3$ (f -подуровень) — семь орбиталей.

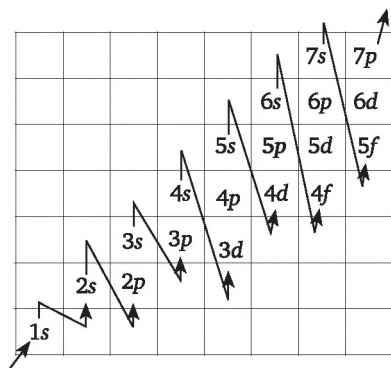


Рис. 1.6. Последовательность возрастания энергии подуровней

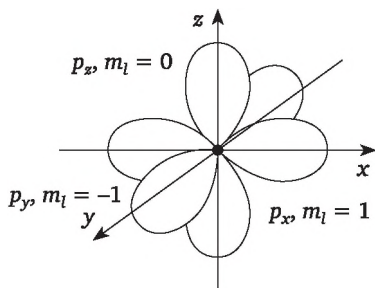


Рис. 1.7. Пространственная ориентация p -орбиталей

Взаимосвязь главного, орбитального и магнитного квантовых чисел

n	l	ml	n	l	m_l
1	0 (s)	0	4	0 (s)	0
2	0 (s)	0		1 (p)	-1, 0, +1
	1 (p)	-1, 0, +1		2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2
3	0 (s)	0		3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3
	1 (p)	-1, -0, -1			
	2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2			

Электрон проявляет особое свойство спин (англ. *spin* — веретено), которое можно уподобить его вращению вокруг собственной оси (см. табл. 1.1). Проекция спина, называемая *спиновым квантовым числом* (m_s), может принимать два значения: $+1/2$, $-1/2$. Можно считать, что они соответствуют вращению электрона по часовой стрелке и против часовой стрелки:

Направление вращения	По часовой стрелке	Против часовой стрелки
Спиновое квантовое число	$+1/2$	$-1/2$
Обозначение электрона	\uparrow	\downarrow

Структура электронных оболочек атомов. Для того чтобы охарактеризовать состояние электронов атома данного химического элемента, для каждого электрона необходимо знать значения четырех квантовых чисел, характеризующих его состояние. Однако нам пока неизвестно, сколько электронов находится в каждом состоянии, какие состояния более вероятны, какие — менее вероятны. Ответ на эти вопросы дают два важнейших принципа (закона). Первый из них открыт швейцарским физиком В. Паули и назван его именем — *принцип Паули*.

Все электроны в атоме находятся в разных состояниях, т. е. характеризуются разными наборами четырех квантовых чисел.

В данном случае понятием «принцип» обозначен один из фундаментальных законов природы, который делает атом тем, что он есть, — микрочастицей вещества с индивидуальной электронной структурой для каждого химического элемента. Роль принципа Паули в природе становится яснее, если представить себе, что он не действует. Тогда электронное окружение ядра атома теряет структурную определенность. Все электроны скатываются в какое-то одно наиболее выгодное состояние.

Из принципа Паули вытекает следствие, определяющее вместимость орбитали, т. е. число электронов, которые могут образовать единое электронное облако. Выбрав любую из орбиталей, фиксируем три первых квантовых числа. Например, для орбитали $2p_z$: $n = 2$, $l = 1$, $m_l = 0$.

Однако можно изменять еще спиновое квантовое число m_s . Получаем два набора квантовых чисел:

n	l	m_l	m_s
2	1	0	+1/2
2	1	0	-1/2

Следовательно, орбиталь вмещает не более двух электронов, и в атомах могут быть одно- и двухэлектронные облака.

Два электрона, находящиеся на одной орбитали, называют **электронной парой**.

Зная вместимость орбитали, легко понять, что вместимость энергетического подуровня равна удвоенному числу орбиталей и может быть рассчитана по общей формуле: $2(2l + 1)$ (табл. 1.4).

Таблица 1.4

Максимальное число электронов на разных энергетических подуровнях

Подуровень	Число орбиталей	Максимальное число электронов
$s (l = 0)$	1	2
$p (l = 1)$	3	6
$d (l = 2)$	5	10
$d (l = 3)$	7	14

Совокупность электронов одного энергетического подуровня называют **подоболочкой атома**.

Вместимость энергетического уровня складывается из вместимости подуровней и может быть рассчитана по общей формуле $2n^2$ (табл. 1.5).

Таблица 1.5

Максимальное число электронов на разных энергетических уровнях

Уровень	Подуровни	Максимальное число электронов
$K (n = 1)$	s	$2 = 2 \cdot 1^2$
$L (n = 2)$	s, p	$2 + 6 = 8 = 2 \cdot 2^2$
$M (n = 3)$	s, p, d	$2 + 6 + 10 = 18 = 2 \cdot 3^2$
$N (n = 4)$	s, p, d, f	$2 + 6 + 10 + 14 = 32 = 2 \cdot 4^2$

Совокупность электронов одного энергетического уровня называют **оболочкой атома**. Главное квантовое число внешнего энергетического уровня совпадает с номером периода в Периодической таблице.

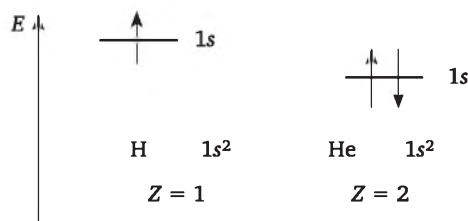
Реальное заполнение («заселение») орбиталей, подуровней и уровней электронами определяется вторым принципом — *принципом наименьшей энергии*.

Основному (устойчивому) состоянию атома соответствует минимальная суммарная энергия электронов.

Состояния атома с повышенной энергией называют *возбужденными*. Атом в возбужденном состоянии неустойчив: за очень короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) он переходит в основное состояние, излучая кванты энергии.

Любая физическая система тем устойчивее, чем меньше ее потенциальная энергия. Поэтому мы неизменно наблюдаем, что брошенное тело падает на землю или скатывается с горки вниз, согнутая пружина выпрямляется и т. д. Так же и электронные оболочки атомов находятся в устойчивом состоянии, если общий запас энергии электронов минимален. Набор возможных энергетических состояний атома мы уже знаем (см. с. 18). Рассмотрим, как соответствующие подуровни и уровни заселяются электронами. При этом строго выполняется принцип Паули, который имеет приоритетное значение по отношению к принципу наименьшей энергии и не нарушается. Будем изображать электронную структуру атомов с помощью энергетических диаграмм и электронных формул. Энергетическая диаграмма представляет собой часть общей последовательности подуровней (см. рис. 1.5), содержащую заселенные подуровни. В электронной формуле перечисляются заселенные подуровни в порядке возрастания энергии с указанием числа электронов (верхний индекс справа).

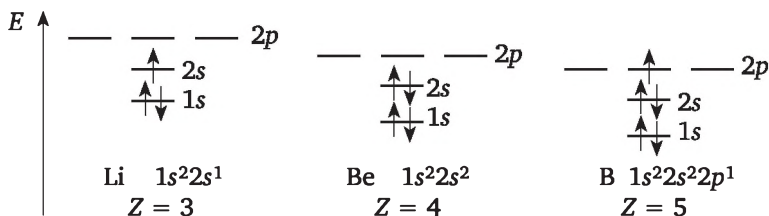
Энергетическая диаграмма для водорода и гелия имеет вид



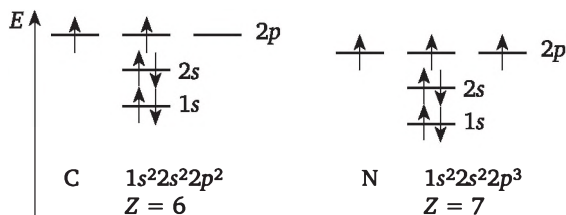
Положение 1s-уровня в атоме гелия ниже, чем в атоме водорода, так как заряд ядра (Z) гелия больше, и электроны сильнее притягиваются к ядру. Вместимость первого энергетического уровня в атоме гелия исчерпана. У следующих за гелием элементов заселяется второй энергетический уровень.

Рассмотрим энергетические диаграммы трех элементов, следующих за гелием.

У лития и бериллия заселяется подуровень 2s. Пятый электрон атома бора начинает заселение подуровня 2p в соответствии с принципом Паули.



У атомов углерода и азота заселение этого подуровня продолжается:



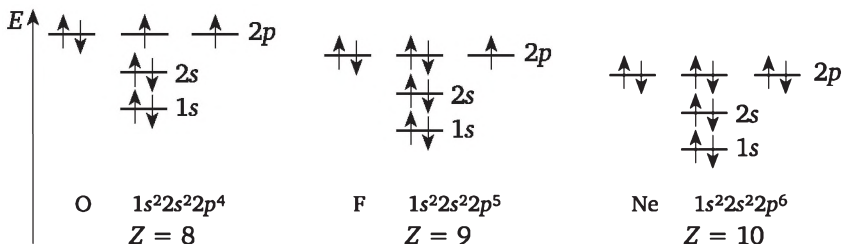
В электронной структуре этих элементов проявляется еще одна важная закономерность формирования электронных оболочек — *правило Хунда*.

Основному состоянию атома соответствует заселение электронами максимального числа энергетически равноценных орбиталей.

Правило Хунда проявляется в том, что орбитали некоторого подуровня, например $3p$, заселяются сначала по одному электрону. Такие электроны называют *неспаренными*. При рассмотрении диаграммы кажется, что перенос электрона с одной орбитали на другую орбиталь данного подуровня не изменяет его энергию. В действительности отталкивание между электронами на разных орбиталях меньше, чем на одной орбитали. В результате по мере увеличения числа электронов, т. е. при переходе к каждому последующему элементу, орбитали подуровня заселяются сначала одиночными электронами, а затем возникают электронные пары. Далее при изучении природы химической связи мы увидим, насколько это важно для химии: валентность атомов определяется числом неспаренных электронов. Азот имеет три таких электрона, и он действительно трехвалентен. Это подтверждает формула аммиака NH_3 . Углерод согласно диаграмме двухвалентен. Однако при поглощении сравнительно небольшого количества энергии он переходит в возбужденное состояние, в котором имеет четыре неспаренных электрона. Свободный атом может пребывать в возбужденном состоянии лишь очень короткое время. Но, оказываясь в составе молекулы, атом получает добавочные электроны для заселения орбиталей. После этого исключается возможность перехода в основное состояние, и атом остается четырехвалентным. Фактически энергия, затраченная на воз-

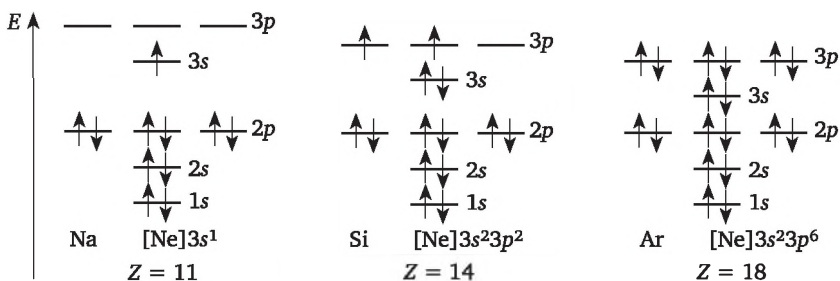
буждение электрона, компенсируется энергией образования дополнительных химических связей.

Заселение 2p-орбиталей вторыми электронами происходит у кислорода, фтора и неона:



У атомов этих элементов уменьшается число неспаренных электронов и соответственно уменьшается валентность: кислород двухвалентен, фтор одновалентен, неон не образует химических связей.

Таким образом, у атомов элементов от лития до неона заселяется электронами второй энергетический уровень, именно поэтому они составляют второй период Периодической таблицы. У следующего за неоном натрия начинается заселение третьего энергетического уровня, и формируется третий период по мере заселения подуровней 3s и 3p. Электронные формулы элементов от натрия до аргона можно представить в сокращенной форме, обозначив повторяющийся у них набор электронов неона как [Ne]. В качестве примера приведем сокращенные электронные формулы и энергетические диаграммы натрия, кремния и аргона:



Число химических элементов во втором и третьем периодах определяется суммарной вместимостью s- и p-подуровней, составляющей восемь электронов. Таким образом, получает физическое объяснение наличие в Периодической таблице именно восьми групп. Становится понятной и причина наблюдаемого сходства свойств химических элементов в группах. Сравнивая энергетические диаграммы элементов одной группы: лития и натрия, бора и алюминия и т. д., обнаруживаем, что у них одинаковая заселенность внешнего (самого высокого) энергетического уровня. Из этого вытекает в первую очередь одинаковая

валентность атомов, чем и обусловлено сходство химических свойств. Однако электронные структуры атомов, взятые в целом, различны. От периода к периоду увеличивается число электронных оболочек. Поэтому, как уже отмечалось, наряду со сходством наблюдается и определенная направленность в изменении свойств химических элементов.

Из электронных формул и энергетических диаграмм атомов очевидно, что в группах IA и IIA электроны заполняют внешний *s*-подуровень, а в группах IIIA—VIIA — внешний *p*-подуровень. В связи с этим первые две группы рассматривают как блок *s*-элементов, а остальные — как блок *p*-элементов. В Периодических таблицах символы *s*- и *p*-элементов обычно показаны разным цветом.

В четвертом и последующих периодах Периодической таблицы имеются также элементы, у которых электронами заселяются *d*- и *f*-подуровни. Они входят в блоки *d*-элементов (переходные металлы) и *f*-элементов (лантаноиды и актиноиды). Группы В состоят только из *d*-элементов.

Таким образом, анализ электронных структур химических элементов 1—3-го периодов позволил выявить физическую сущность Периодического закона. У атомов в соответствии с законами квантовой механики периодически повторяются одинаковые электронные конфигурации внешнего уровня. Этим определяется периодичность изменения свойств атомов и химических элементов.

Вопросы и задания

1. Чем отличается движение электрона в атоме от движения обычных тел?
2. Охарактеризуйте понятие «атомная орбиталь».
3. Какую характеристику состояния электрона описывает главное квантовое число? Какие значения принимает главное квантовое число?
4. Какую характеристику состояния электрона описывает орбитальное квантовое число? Какие значения оно может принимать?
5. Какую форму имеют орбитали при значениях $l = 0$ и $l = 1$?
6. Дайте определение понятия «энергетический подуровень».
7. Как рассчитывают число атомных орбиталей на определенном энергетическом подуровне?
8. Как определяют число подуровней на энергетическом уровне?
9. Представьте последовательность возрастания энергии подуровней в виде ряда: $1s, 2s, 2p, \dots$, закончив его подуровнем $7p$.
10. Какой фактор определяет магнитное квантовое число?
11. Какой фактор определяет спинное квантовое число?
12. Сформулируйте принцип Паули.
13. Какой фактор определяет максимальное число электронов на энергетическом уровне и подуровне?
14. Нарисуйте энергетическую диаграмму атома углерода в возбужденном состоянии.
15. Напишите электронные формулы и постройте энергетические диаграммы ионов Mg^{2+} и F^- . Какие атомы имеют такое же электронное строение?
16. Напишите электронные формулы и постройте энергетические диаграммы атомов кремния и алюминия.
17. Напишите сокращенные электронные формулы фосфора и хлора.

1.4. Периодически изменяющиеся свойства атомов

Свойства атомов изменяются периодически. В периоде слева направо наблюдается ослабление металлических свойств простых веществ. Так, в третьем периоде после очень активного металла натрия находится умеренно активный магний. Их оксиды проявляют основные свойства. Далее идет металл алюминий с амфотерными свойствами и кремний, имеющий лишь слабые признаки металличности. Простые вещества следующих элементов периода: кремний, фосфор и сера — являются неметаллами; в этом ряду прослеживается усиление неметаллических свойств. Период заканчивается благородным газом аргоном, а следующий за ним элемент — активный металл калий — начинает четвертый период. Металлические свойства простых веществ обусловлены наличием большого числа свободных орбиталей, энергетически доступных для заселения электронами. Таких орбиталей становится все больше у тяжелых элементов (5—7-й периоды). Поэтому в группах металличность усиливается при переходе сверху вниз.

К периодическим свойствам относится и размер (радиус) атома. Внешняя граница атома расплывчата, так как плотность электронных облаков плавно убывает по мере удаления от ядра. Данные о радиусах атомов получают из определения расстояний между ними в молекулах и кристаллических структурах. Проведены также расчеты на основе уравнений квантовой механики. На рис. 1.8 показано изменение атомных радиусов в зависимости от заряда ядра. От водорода к гелию радиус несколько увеличивается, а затем резко увеличивается у лития. Это объясняется появлением второго энергетического уровня. Во втором периоде от лития к неону по мере увеличения заряда ядра радиусы уменьшаются. В то же время увеличение числа электронов на данном энергетическом уровне ведет к усилению их взаимного отталкивания. Поэтому к концу периода снижение радиуса замедляется. При переходе от неона к натрию — первому элементу третьего периода — радиус снова резко возрастает, а потом постепенно уменьшается до аргона. После этого снова происходит резкое увеличение радиуса у калия. Получается характерная периодическая пилообразная кривая. Каждый участок кривой от щелочного металла до благородного газа характеризует изменение радиуса в периоде: мы наблюдаем уменьшение радиуса при переходе слева направо. Интересно также выяснить характер изменения радиусов в группах элементов. Для этого надо провести линию через элементы одной группы. По положению максимумов у щелочных металлов видно, что радиусы атомов в группе сверху вниз увеличиваются. Это связано с ростом числа электронных оболочек.

От размера атома зависят многие другие как физические, так и химические свойства. При определенной затрате энергии атом может потерять один или несколько электронов. Чем больше радиус внешних облаков, тем легче атом теряет электрон. При этом он превращается в положительно заряженный ион.

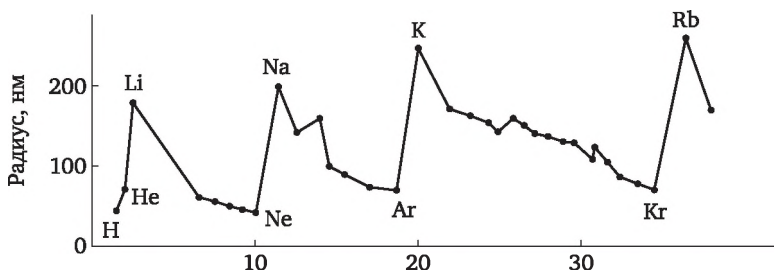
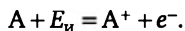


Рис. 1.8. Периодичность изменения атомных радиусов

Ион — одно из возможных состояний атома, в котором он имеет электрический заряд вследствие потери или приобретения электронов.

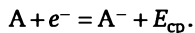
Способность атома переходить в положительно заряженный ион характеризуется *энергией ионизации* ($E_{\text{и}}$). Это минимальная энергия, необходимая для отрыва внешнего электрона от атома в газообразном состоянии:



Образовавшийся положительный ион тоже может терять электроны, становясь двухзарядным, трехзарядным и т. д. Энергия ионизации при этом сильно возрастает.

Энергия ионизации атомов увеличивается в периодах при переходе слева направо и уменьшается в группах при переходе сверху вниз, т. е. противоположно изменению радиуса.

Многие (но не все) атомы способны присоединять дополнительный электрон, превращаясь в отрицательно заряженный ион A^{-} . Эта способность характеризуется *энергией сродства к электрону* ($E_{\text{ср}}$), т. е. энергией, выделяющейся при присоединении электрона к атому, находящемуся в газообразном состоянии:



Изменение энергии сродства к электрону в периоде более сложно, так как у элементов IIA и VIIIA группы сродство к электрону отсутствует. Приблизительно можно считать, что энергия сродства к электрону (подобно энергии ионизации) увеличивается в периодах слева направо (до VII группы включительно) и уменьшается в группах сверху вниз.

Ионы с положительными и отрицательными зарядами притягиваются друг к другу, что ведет к разнообразным превращениям. Наиболее простой случай — это образование ионных связей, т. е. объединение ионов в вещество под действием электростатического притяжения. Тогда возникает ионная кристаллическая структура, характерная для хлорида натрия NaCl (пищевая соль) и множества других солей.

Возможность появления положительных и отрицательных зарядов на разных атомах в сложных веществах зависит от их свойства, называемого *электроотрицательностью*. Это свойство — производное от энергии ионизации и энергии сродства к электрону. В качестве меры электроотрицательности атома можно взять сумму абсолютных значений $E_{\text{ср}}$ и $E_{\text{и}}$. В соответствии с характером изменения этих величин наибольшая электроотрицательность у фтора, а наименьшая — у франция. На практике применяют значения относительной электроотрицательности (χ), принимая за единицу электроотрицательность лития.

Относительная электроотрицательность — это характеристика атома, показывающая его способность приобретать отрицательный заряд в сложном веществе.

Химические элементы первых трех периодов имеют следующие значения относительной электроотрицательности:

H.....2,2	Li.....1,0	Na0,9
	Be.....1,6	Mg.....1,3
	B2,0	Al1,6
	C2,5	Si.....1,9
	N3,0	P.....2,3
	O3,5	S.....2,6
	F.....4,0	Cl3,0

Электроотрицательность большинства неметаллов больше двух, а большинства металлов меньше двух.

Из двух атомов, связанных между собой, атом с большей электроотрицательностью заряжается отрицательно, с меньшей электроотрицательностью — положительно. Величина возникающих зарядов зависит от разности электроотрицательностей ($\Delta\chi$).

При $\Delta\chi \geq 2$ атомы образуют не молекулы, а кристаллические структуры ионного типа — структуры, построенные из ионов. Большие разности электроотрицательностей характерны для солей, так как в них атомы металлов связаны с наиболее электроотрицательными атомами галогенов (бинарные соли) или кислорода (соли кислородных кислот).

Вопросы и задания

1. Как вы думаете, чем обусловлено явление периодичности?
2. Объясните тенденцию изменения радиусов атомов элементов: а) одного периода; б) одной группы.
3. Охарактеризуйте понятие «энергия ионизации».
4. Дайте определение понятия «энергия сродства к электрону».
5. Как зависят металлические и неметаллические свойства атомов от значений энергии ионизации и энергии сродства к электрону?

Глава 2

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- важнейшие виды химической связи и механизм их образования;

уметь

- определять валентность атомов и характер химических связей в различных соединениях.
-

2.1. Физическая природа связей между атомами

Из физики и повседневного опыта хорошо известно, что в природе действуют силы притяжения между телами. Это проявляется и во вращении Земли вокруг Солнца, и в падении предметов на Землю, и в изменении плотности атмосферы с высотой. Также известно притяжение электрических зарядов разного знака. Этот вид взаимодействия обеспечивает устойчивость атомов. Труднее понять, почему притягиваются и образуют между собой связи незаряженные атомы.

Расчеты на основе уравнений квантовой механики показали, что в простейшей системе частиц, состоящей из двух протонов p^+ (это ядра атома водорода) и одного электрона, сила притяжения обоих протонов к электрону превышает силу их взаимного отталкивания. Поэтому возникает устойчивый молекулярный ион H_2^+ . Добавление к этой частице еще одного электрона усиливает связывающий эффект: образуется устойчивая молекула водорода H_2 .

Электроны в молекуле, так же как и в атоме, проявляют волновые свойства. Они попарно заселяют молекулярные орбитали, отличающиеся от атомных орбиталей по форме и энергии (рис. 2.1). Наибольшая электронная плотность молекулярной орбитали сосредоточена между атомными ядрами, и электронная пара становится общей для двух атомов. Энергетический уровень молекулярной орбитали в молекуле водорода H_2 оказывается ниже уровня $1s$ атоме водорода. Следовательно, энергия электронов при образовании молекулы понижается. Возвращение атомов в исходное несвязанное состояние может произойти только при поглощении внешней энергии. Это и означает наличие связи между атомами.

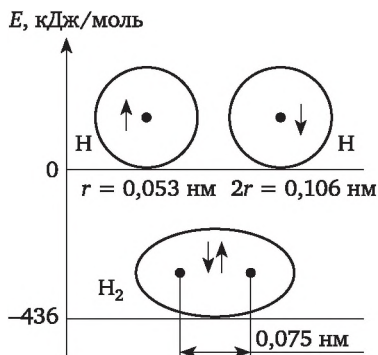


Рис. 2.1. Образование молекулы водорода

Энергия, выделяющаяся при образовании химической связи, называется **энергией связи** ($E_{\text{св}}$). При разрыве связи затрачивается **энергия диссоциации**, равная энергии связи.

В молекуле водорода расстояние между ядрами атомов (0,075 нм) меньше удвоенного радиуса атома водорода (0,106 нм). Это означает, что при образовании молекулы происходит перекрывание (взаимное проникновение) электронных облаков, что является обязательным условием образования химических связей во всех молекулах.

Перекрываются только *s*- и *p*-облака внешнего энергетического уровня, а у *d*-элементов также *d*-облака предпоследнего энергетического уровня. Соответствующие орбитали и электроны называют **валентными**. Электроны на более низких внутренних энергетических уровнях почти не изменяют своего состояния и в образовании связей не участвуют.

Яркий контраст к поведению водорода обнаруживает стоящий рядом с ним гелий. Его атомы не образуют связей, так как имеют по два спаренных электрона ($1s^2$). В гипотетической молекуле He_2 два из четырех имеющихся электронов перешли бы на столь высокий энергетический уровень, что общая энергия повысилась бы по сравнению с изолированными атомами. Это проявилось бы в отталкивании атомов и распаде молекулы.

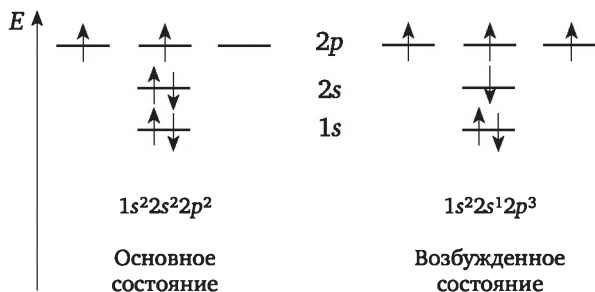
Таким образом, для создания молекулы атомы должны иметь неспаренные электроны, что и было отмечено при рассмотрении правила Хунда.

Ковалентная химическая связь создается общей электронной парой, возникающей из неспаренных электронов реагирующих атомов.

Образование ковалентных связей наиболее характерно для элементов неметаллов. Для них справедливо следующее правило:

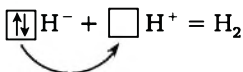
Валентность атома равна числу неспаренных электронов в основном или возбужденном состоянии.

Атомы химических элементов второго периода имеют два подуровня на внешнем энергетическом уровне с четырьмя орбиталями: одна *s*-орбиталь и три *p*-орбитали. От лития до углерода валентность атомов увеличивается от 1 до 4, так как все электроны у них могут находиться на разных орбиталях, т. е. могут быть неспаренными. Углерод в основном состоянии двухвалентен, но при затрате сравнительно небольшого количества энергии переходит в возбужденное четырехвалентное состояние:



При переходе от углерода к азоту, кислороду, фтору и неону валентных электронов становится больше, а неспаренных электронов меньше, и валентность атомов уменьшается: валентность азота — 3, кислорода — 2, фтора — 1, неона — 0. У них появляются как бы бездействующие (неподеленные) валентные электронные пары. При некоторых условиях эти электроны участвуют в образовании дополнительных связей, так что число связей становится больше, чем валентность атома.

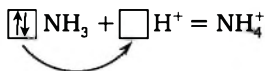
Можно рассмотреть ионы водорода с отрицательным и положительным зарядами: H^- ($1s^2$) и H^+ ($1s^0$). Они не имеют неспаренных электронов, и формально нульвалентны, но при их взаимном притяжении электронная пара от H^- смещается к H^+ , частично переходя на его свободную орбиталь $1s$:



Продуктом взаимодействия оказывается обычная молекула водорода. При этом химическая связь образуется по особому **донорно-акцепторному** механизму.

Атом (ион), дающий электронную пару, называют **донором**, или **основанием**. Атом (ион), принимающий электронную пару на свою свободную валентную орбиталь, называют **акцептором**, или **кислотой**.

В нашем примере акцептором выступал ион H^+ . Способность обычных кислот быть «поставщиками» этих ионов оказывается причиной проявления ими кислотных свойств. В соединении азота с водородом, имеющем состав NH_3 , у азота есть неподеленная электронная пара, которую он может передавать частице, имеющей свободную орбиталь. При реакции с ионом водорода образуется ион аммония:



Поэтому аммиак реагирует с кислотами. Донорно-акцепторная связь в ионе аммония не отличается от трех связей N—H , уже имеющихся в аммиаке. Следовательно, свойства химической связи определяются не механизмом ее образования, а только природой атомов, между которыми образовалась связь.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте понятие «энергия химической связи».
2. Дайте определение понятия «ковалентная химическая связь».
3. Опишите механизм образования молекул Br_2 , O_2 , N_2 .
4. В чем сущность донорно-акцепторного механизма образования химической связи?

2.2. Кратные (двойные и тройные) связи

Во многих молекулах атомы соединены кратными (двойными и тройными) связями:



Рассмотрим, как образуются кратные связи. Химическая связь в молекуле водорода осуществляется электронами на орбиталях $1s$. Облако возникающей электронной пары сконцентрировано преимущественно между атомными ядрами. Ковалентные связи такого типа, или σ -связи, возникают также между атомами, имеющими неспаренные электроны на p -орбиталях (рис. 2.2).

σ -Связями называют химические связи, образованные электронными облаками, ориентированными вдоль линии, соединяющей центры атомов.

Для еще одной пары электронов места между атомами не остается. Как в таком случае образуются двойные и даже тройные связи? Возможно перекрывание электронных облаков, ориентированных перпендикулярно оси, проходящей через центры атомов (рис. 2.3). Если ось молекулы совместить с координатой x , то перпендикулярно к ней ориентированы орбитали p_y и p_z . Попарное перекрывание орбита-

лей p_y и p_z двух атомов дает молекулярные орбитали, состоящие из двух частей, расположенных симметрично с двух сторон от оси молекулы. Электронная пара на p -орбиталях образует π -связь.

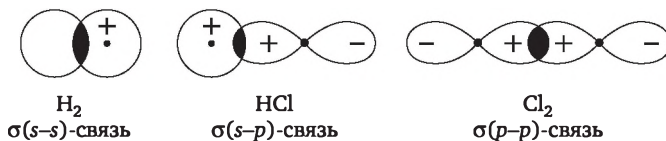


Рис. 2.2. Виды σ -связей

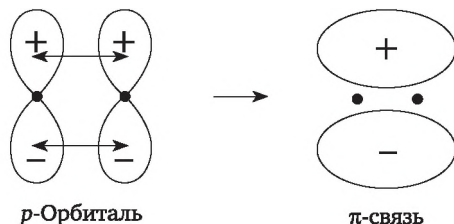


Рис. 2.3. Образование молекулярной π -связи.

π -Связями называют химические связи, образованные электронными облаками, ориентированными перпендикулярно линии, соединяющей центры атомов.

Если у атомов на орбиталях p_y и p_z имеются неспаренные электроны, то образуются одна или две π -связи. Этим и объясняется возможность существования двойных ($\sigma + \pi$) и тройных ($\sigma + \pi + \pi$) связей. На рис. 2.4 представлена модель перекрывания орбиталей в молекуле азота N_2 с тройной связью между атомами. Электронные пары на s -орбиталях азота не показаны.

При образовании π -связей прочность молекул возрастает. Сравним энергию связи в молекулах фтора, кислорода и азота:

Связь	F–F	O=O	N≡N
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	155	498	946

От прочности связей в этих молекулах зависит химическая активность соответствующих простых веществ. Фтор чрезвычайно активен, быстро реагирует с большинством веществ, поэтому он отсутствует в окружающей среде. При попадании в воздух фтор вызывает тяжелые отравления. Кислород содержится в атмосфере, он может участвовать в процессах горения, необходим для дыхания. Азот чрезвычайно инертен и не усваивается большинством живых существ. Из этих примеров очевидна взаимосвязь между прочностью связей в веществах и их химической активностью.

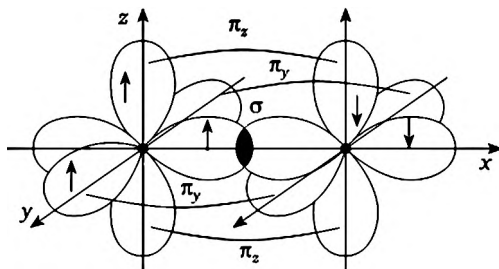


Рис. 2.4. Модель перекрывания атомных орбиталей в молекуле азота N_2

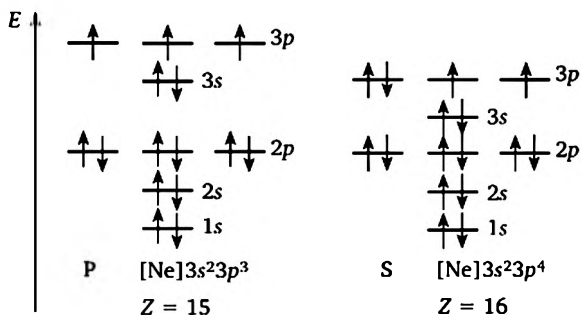
Вопросы и задания

1. Объясните, как образуется π -связь.
2. Опишите процесс образования π -связи.
3. Как связана химическая активность вещества с природой химических связей в его молекулах?
4. Нарисуйте структурные формулы соединений SF_6 , SO_2 , SO_3 , $POCl_3$. Определите число σ - и π -связей в каждой из молекул.

2.3. Пространственное строение молекул

Молекулы и кристаллические структуры характеризуются определенным взаимным расположением атомов. Молекула воды имеет угловую форму, молекула углекислого газа линейная, молекула этилена C_2H_4 плоская, молекула метана CH_4 тетраэдрическая и т. д. Взаимное расположение атомов в молекулах определяется направленностью ковалентных связей, обусловленной формой атомных орбиталей.

В некоторых случаях конфигурация молекулы, установленная на основе физических исследований, объясняется очень просто. В атомах фосфора и серы имеются неспаренные электроны на $3p$ -орбиталях:



С водородом они образуют молекулы PH_3 (фосфин) и H_2S (сероводород). В этих молекулах углы между связями почти прямые. Так и должно быть при перекрывании $3p$ -орбиталей фосфора и серы со сфе-

рическими s -орбиталями водорода (рис. 2.5). Молекула фосфина имеет форму трехгранной пирамиды с атомом фосфора в вершине, а сероводород — угловая молекула.

В большинстве других молекул углы между связями значительно отклоняются от 90° . Для объяснения их строения пришлось ввести понятие «гибридизация орбиталей».

Гибридизация — это преобразование атомных орбиталей, при котором из нескольких орбиталей разной формы образуется такое же число одинаковых орбиталей промежуточного типа. За счет гибридизации орбиталей возрастает прочность связей.

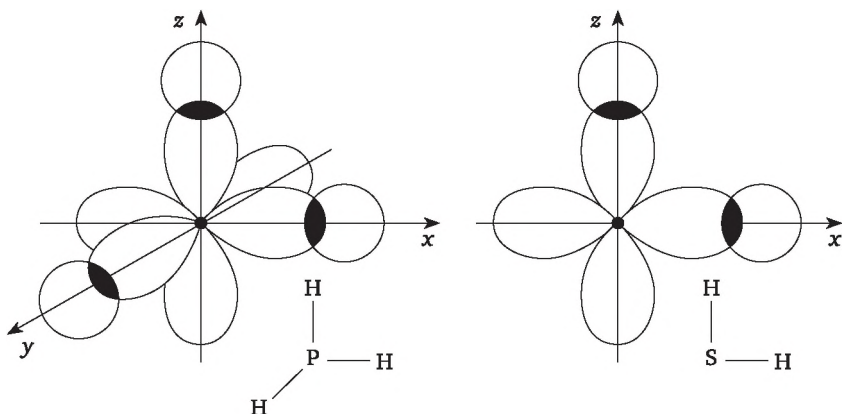


Рис. 2.5. Модель перекрывания атомных орбиталей в молекулах фосфина PH_3 и сероводорода H_2S

В соединениях углерода встречается линейное (CO_2), тетраэдрическое (CH_4) и плоское (C_2H_4) расположение атомов вокруг атома углерода. В этих молекулах все углы далеки от 90° , что соответствует взаимной ориентации p -орбиталей. Строение их отвечает трем наиболее обычным типам гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 .

В sp -гибридизации участвуют одна s - и одна p -орбиталь данного атома. Они дают две одинаковые гибридные орбитали, направленные вдоль одной оси в противоположные стороны, т. е. под углом 180° (рис. 2.6, а). У атома сохраняются две обычные p -орбитали, которые могут образовать π -связи.

Гибридизация s -орбитали и двух p -орбиталей дает три гибридные орбитали sp^2 , лежащие в одной плоскости и направленные под углом 120° (рис. 2.6, б). Оставшаяся негибридизованная p -орбиталь направлена перпендикулярно плоскости гибридных орбиталей и дает π -связь.

Гибридизация всех s - и p -орбиталей одного подуровня (sp^3 -гибридизация) приводит к образованию четырех одинаковых орбиталей с рав-

ными углами между осями любой пары из этих орбиталей. Получаются тетраэдрические молекулы: метан, хлороуглерод и множество других.

Образование sp^3 -орбиталей показано на рис. 2.6, в. Объемная направленность sp^3 -орбиталей часто приводит к образованию атомных кристаллических структур, подобных структуре алмаза.

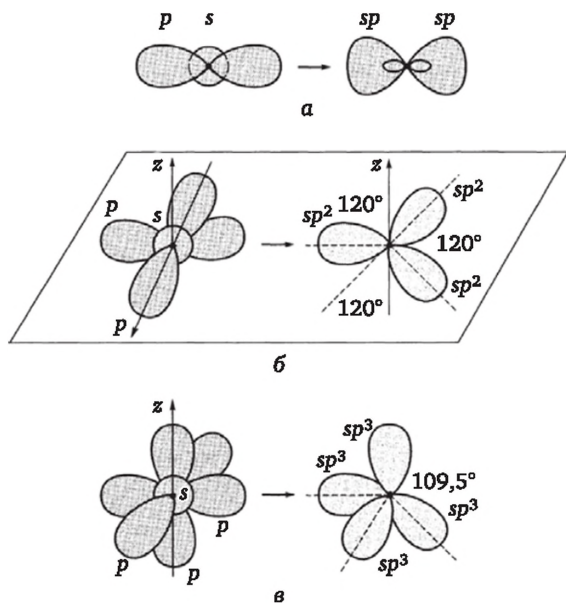


Рис. 2.6. Схема sp - (а), sp^2 - (б) и sp^3 - (в) гибридизации

Вопросы и задания

1. Объясните, что понимают под пространственным строением молекул.
2. В чем заключается гибридизация атомных орбиталей?
3. Перечислите основные виды гибридизации орбиталей. Приведите примеры.

2.4. Ковалентная полярная связь. Ионная связь

Атомы, связанные в молекулах, имеют общие электронные пары. Если это одинаковые атомы (молекулы H_2 , O_2), то электронные пары в равной мере принадлежат обоим атомам. Если же в молекуле связаны разные атомы, то в соответствии с их электроотрицательностью электронные пары смещаются: электроны, чаще оказываются вблизи более электроотрицательного атома и реже — вблизи менее электроотрицательного. В среднем на атомах появляется избыток электронной плотности и заряд $-\delta$ или недостаток электронной плотности и заряд $+\delta$.

Рассмотрим распределение зарядов в молекуле хлороводорода, учитывая, что электроотрицательность атома водорода равна 2,2, атома хлора — 3,0:

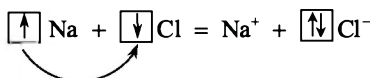


Исследования молекул хлороводорода в газообразном состоянии показали, что заряд водорода составляет +0,17, а хлора –0,17. Эта молекула полярна, т. е. представляет собой диполь — систему зарядов с положительным и отрицательным полюсами. Химическую связь такого типа называют ковалентной полярной связью. Наличие ковалентных полярных связей влияет на температуру плавления и температуру кипения веществ, а также на их реакционную способность.

Ковалентная полярная связь — это связь между атомами с разной электроотрицательностью, характеризующаяся смещением электронной пары к атому с большей электроотрицательностью.

В молекуле хлороводорода разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) невелика — менее единицы, но при увеличении $\Delta\chi$ до двух и более атомы перестают соединяться в молекулы и вместо этого образуют ионные кристаллические структуры. Такие структуры наиболее характерны для солей, так как эти вещества образованы металлами с относительно низкой электроотрицательностью и неметаллами с высокой электроотрицательностью.

Атом натрия ($\chi = 0,9$) и атом хлора ($\chi = 3,0$) имеют по одному неспаренному электрону, но электронная пара, возникающая при взаимодействии атомов натрия и хлора, практически полностью переходит к хлору:



Образовавшиеся ионы объединяются в ионную кристаллическую структуру силами электростатического притяжения. Противоположно заряженные ионы определенным образом чередуются, что зависит в основном от их радиусов.

В структуре хлорида натрия (рис. 2.7) ион Na^+ окружен шестью ионами Cl^- , а ион Cl^- — шестью ионами Na^+ . Имея единичный заряд, каждый ион притягивает не один, а шесть ионов противоположного знака. Понятие валентности и химической связи для таких структур принимает новый смысл.

Валентность атома в ионном соединении равна числу электронов, отданных ими другим атомам или принятых от них.

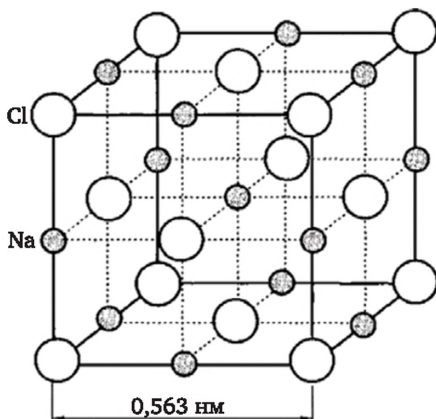


Рис. 2.7. Кристаллическая структура хлорида натрия

В хлориде натрия как натрий, так и хлор одновалентны.

Рассмотрим другую соль — бромид кальция CaBr_2 ; она состоит из ионов Ca^{2+} и Br^- . Кальций здесь двухвалентен, а бром одновалентен. При этом исследование кристаллической структуры показало, что ион Ca^{2+} окружен шестью ионами Br^- , а ион брома — тремя ионами кальция.

Число ионов противоположного знака, составляющих непосредственное окружение данного иона, называют **координационным числом**.

Ионная связь — это электростатическое притяжение ионов.

Ионная связь существенно отличается от ковалентной связи отсутствием направленности и насыщенности. Взаимное расположение ионов определяется не направленностью орбиталей, как расположение атомов в молекулах, а достижением минимальной потенциальной энергии всей ионной структуры. Число ионов противоположного заряда в ближайшем окружении данного иона превышает валентность соответствующего атома, как мы видели на примере хлорида натрия и бромида кальция.

Вопросы и задания

1. Чем обусловлено образование молекул с ковалентной полярной связью?
2. Охарактеризуйте понятие «ковалентная полярная связь».
3. Дайте определение понятия «ионная связь».
4. В чем заключается смысл понятия «частичный электрический заряд атома»?
5. Какие заряды имеют атомы металлов и неметаллов в соединениях между ними?
6. Как изменяется полярность в ряду молекул NH_3 , PH_3 , AsH_3 ?

2.5. Металлическая связь

Атомы металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем уровне, а также наличием свободных орбиталей. При образовании кристаллической структуры металла внешние электроны атомов заселяют всю систему энергетически близких орбиталей металла. Благодаря этому валентные электроны свободно перемещаются в металле и создают электрическую проводимость.

Силы притяжения между всеми атомами металла, создаваемые электронами на обобщенных внешних орбиталях, называют **металлической связью**.

Металлическая связь имеет сходство и различие как с ковалентной, так и с ионной связью. В отдельной ковалентной связи участвуют два электрона, а металлическая связь образована всей совокупностью валентных электронов. Сходство с ионной связью заключается в наличии ионов металла с положительными зарядами, так как внешние электроны атомов принадлежат в такой структуре всему металлу, а не отдельным атомам.

Энергия металлической связи в 3—4 раза меньше, чем энергия ковалентной связи. Прочность ее возрастает с увеличением числа валентных электронов. Металлическая связь обуславливает характерные свойства металлов: высокую электро- и теплопроводность, металлический блеск, пластичность.

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте понятие «металлическая связь».
2. По каким признакам можно узнать вещества с металлической связью?
3. В чем сходство и различие металлической, ионной и ковалентной связей?

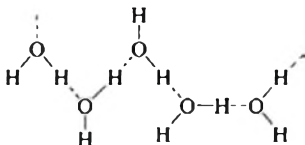
2.6. Водородная связь

Водород отличается от других химических элементов способностью образовывать дополнительную связь, несмотря на отсутствие других валентных орбиталей кроме $1s$. Эту связь называют водородной. Она слабее ковалентной связи в 5—10 раз.

Водородная связь возникает в тех соединениях, в которых водород связан с одним из трех наиболее электроотрицательных атомов: фтором, кислородом или азотом. В этих соединениях электронная пара настолько сильно смещена от водорода к указанным атомам, что ядро водорода (протон p^+) приобретает способность перескакивать к электроотрицательным атомам других молекул (иногда в той же самой молекуле) или занимать промежуточное положение между двумя такими атомами; в последнем случае и образуется водородная связь.

Водородная связь — дополнительная связь, образуемая атомом водорода только с атомами азота, кислорода или фтора.

Простейший пример вещества, в котором имеются водородные связи, — это вода. В жидком состоянии молекулы воды соединяются в цепочки:



Здесь пунктирными линиями показаны водородные связи.

Даже в водяном паре кроме обычных молекул H_2O имеются ассоциаты, состоящие из нескольких молекул $(\text{H}_2\text{O})_n$. Это, конечно, влияет на физические свойства вещества.

Образованием водородных связей между молекулами HF , H_2O и NH_3 и их отсутствием между молекулами HCl , H_2S и PH_3 объясняется резкое различие температур кипения соответствующих соединений, °C:

II период		III период	
NH_3	–36	PH_3	–87
H_2O	100	H_2S	–60
HF	19,5	HCl	–85

Логично предположить, что вода без водородных связей имела бы температуру кипения ниже, чем сероводород, так как она состоит из более легких молекул. Тогда в условиях Земли вода находилась бы только в газообразном состоянии. Так ведут себя водородные соединения углерода (CH_4) и кремния (SiH_4), в которых атомы водорода дополнительных связей не образуют. В кристаллической структуре воды водородные связи способствуют формированию ажурного каркаса из молекул, в результате чего уменьшается плотность льда по сравнению с жидкой водой. Не погружающийся на дно с поверхности водоемов слой льда препятствует промерзанию водоемов, благодаря чему в воде подо льдом продолжается жизнь. Таким образом, водородные связи определяют уникальные свойства воды.

Водородные связи образуются не только между молекулами, но и внутри больших молекул, так как они могут содержать большое число атомов водорода, связанных с кислородом и азотом. Из таких молекул состоят многие вещества живых организмов: белки, нуклеиновые кислоты и др.

Вопросы и задания

1. Перечислите условия образования водородных связей.
2. Как влияет образование водородных связей на физические свойства вещества?

3. В чем причина резкого различия свойств воды и сероводорода? Почему можно было бы ожидать большего сходства между этими веществами?

4. Возможно ли образование водородных связей между следующими парами молекул: NH_3 — H_2O , NH_3 — CH_4 ?

2.7. Типы кристаллических структур

Вещества в твердом агрегатном состоянии имеют кристаллическое строение. Это значит, что структурные единицы твердых веществ закономерным образом заполняют пространство. В кристаллическом веществе можно выбрать *элементарную ячейку* — наименьший объем с находящимися в нем атомами, перемещением которого вдоль осей координат получается структура всего кристалла. Кристаллические структуры изучают специальными методами, среди которых наиболее распространен рентгеноструктурный анализ. Метод позволяет определить координаты атомов в кристалле, на основании чего с учетом других свойств вещества делают выводы о характере связей в кристалле и типе кристаллической структуры.

Молекулярные структуры образованы молекулами вещества. Наличие молекул проявляется в том, что внутри молекулы расстояния между атомами короче, чем расстояния между такими же атомами разных молекул. В молекуле имеются прочные ковалентные связи, а между молекулами действуют слабые силы межмолекулярного взаимодействия. Поэтому характерным свойством молекулярных структур оказывается легкость перехода в жидкое и газообразное состояние.

В качестве простейшего примера вещества с молекулярной структурой возьмем иод I_2 . Это почти черные кристаллы с сильным запахом. Из открытого сосуда иод довольно быстро улетучивается, превращаясь в пар, состоящий из молекул I_2 . Элементарная ячейка кристалла иода показана на рис. 2.8, а. Все молекулы ориентированы вдоль одного направления, создавая в кристалле слои. Наличие самих молекул следует из того, что атомы расположены парами с минимальным расстоянием 0,272 нм. Следующее по возрастанию расстояние составляет 0,35 нм. Это расстояние между молекулами в слое. Расстояние между слоями 0,397 нм. Из анализа этих данных с учетом физических свойств вещества вытекает, что иод действительно имеет молекулярную кристаллическую структуру.

Другие три типа кристаллических структур: атомные, ионные и металлические — по характеру расположения атомов в пространстве не имеют ярко выраженных различий. Обычно пространство кристалла заполнено атомами одного, двух или более элементов по типу плотнейшей упаковки без образования относительно обособленных групп атомов, т. е. молекул, как в структуре иода.

В *атомной структуре* все атомы связаны сплошной сеткой ковалентных связей. Расположение атомов определяется направленностью

этих связей. При высокой энергии связей получают необычайно прочные структуры. Типичный пример — алмаз.

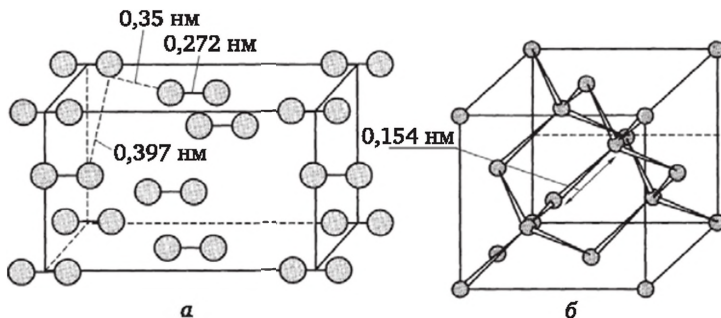


Рис. 2.8. Кристаллическая структура иода (а) и алмаза (б)

На рис. 2.8, б представлена элементарная ячейка в структуре алмаза. Каждый атом углерода связан ковалентными связями с четырьмя ближайшими атомами. Ковалентные связи показаны жирными линиями, чтобы выявить атомы, расположенные в ячейке ближе и дальше. Атомы в вершинах куба, от которых не проведены жирные линии, образуют связи с атомами соседних элементарных ячеек. Весь кристалл может рассматриваться как одна гигантская молекула. Вещества с атомными структурами практически не способны образовывать растворы.

В *металлической структуре*, характерной при обычных условиях для металлов (при сверхвысоком давлении водород тоже переходит в металлическую структуру), валентные электроны объединяются в «электронный газ», закрепляющий атомы в узлах структуры.

Ионная структура реализуется в случае элементов с большой разностью электроотрицательностей. Это главным образом соли, а также гидроксиды металлов *s*-блока.

В качестве примера ионная структура хлорида натрия показана на рис. 2.7. Ионная структура стабилизирована взаимным притяжением противоположно заряженных ионов, находящихся на ближайшем расстоянии. Формальная валентность атомов в ионных структурах не совпадает с числом притягиваемых ионов в ближайшем окружении (см. выше). Те вещества с ионными структурами, которые растворяются в воде, переходят в раствор в виде отдельных ионов.

Вопросы и задания

1. Перечислите основные типы кристаллических структур.
2. Какие типы химических связей соответствуют разным типам кристаллических структур?
3. Укажите характерные физические свойства веществ с молекулярной и атомной кристаллической структурой.
4. Какие типы кристаллических структур должны соответствовать следующим веществам: KCl, Si, Fe, H₂S?

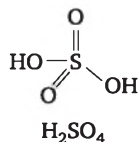
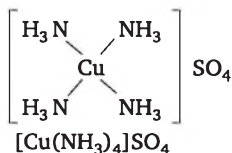
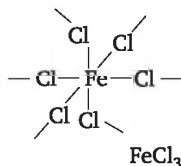
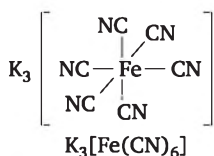
2.8. Комплексные соединения

Интересной разновидностью химических веществ являются комплексные соединения, выделяемые в особый тип не по составу или свойствам, а по структуре. По свойствам комплексные соединения делятся на те же классы, что и обычные неорганические соединения, — кислоты, основания, соли. Комплексные соединения, как правило, образуются из сложных веществ. Наиболее известными комплексными соединениями являются красная кровяная соль $K_3[Fe(CN)_6]$ и желтая кровяная соль $K_4[Fe(CN)_6]$. В настоящее время получено огромное число новых комплексных соединений; кроме того, комплексными оказались многие хорошо известные вещества — кристаллогидраты солей, гемоглобин и др. Основы современной науки о комплексных соединениях были заложены швейцарским химиком А. Вернером в созданной им координационной теории (1893 г.).

Латинское слово *complexus* означает соединение чего-либо в единое целое. Однако образование из сложных веществ не является признаком одних только комплексных соединений. Кислородсодержащие кислоты, основания и соли также образуются соединением сложных веществ. Главный признак комплексного соединения заключается в том, что при его образовании в веществе появляется центральный атом, координационное число которого превышает валентность. Такое явление нам уже знакомо на примере хлорида натрия, в котором одновалентный натрий окружен шестью атомами хлора. В красной кровяной соли трехвалентное железо образует связи с шестью группами CN^- . Если реакция соединения приводит к продукту, в котором имеется центральный атом с координационным числом, превышающим валентность, то этот продукт и есть комплексное соединение. Не сразу улавливаемое неформальное различие между обычной солью $NaCl$ и комплексной солью $K_3[Fe(CN)_6]$ состоит в том, что в хлориде натрия на каждый атом натрия приходится один атом хлора, а в красной кровяной соли на каждый атом железа приходится шесть групп CN^- . Таким образом, в комплексном соединении координационное число не только превышает валентность, но и все атомы, связанные с центральным атомом, находятся в одной структурной единице.

Комплексные соединения — это вещества, в структурных единицах которых число атомов, связанных с центральным атомом, превышает его валентность.

Рассмотрим структурные формулы нескольких веществ, которые помогут лучше уяснить понятие центрального атома и научиться отличать комплексные соединения от некомплексных:



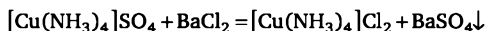
Структурная формула соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ показывает связи железа с шестью атомами углерода, имеющимися в структурной единице вещества. Это комплексное соединение. Из структурной формулы хлорида железа(III) очевидно, что координационное число железа равно шести, а валентность — трем, но в структурной единице вещества не шесть, а лишь три атома хлора, и это вещество не является комплексным соединением. Структурная формула комплекса сульфата меди с аммиаком подтверждает наличие всех признаков, отличающих комплексное соединение. Из структурной формулы серной кислоты очевидно, что сера служит центральным атомом в этой молекуле, но это не комплексное соединение, так как координационное число четыре меньше валентности серы, равной шести.

Структурные формулы показывают наличие координации определенных атомов или атомных групп вокруг центрального атома. Комплексные соединения часто называют координационными.

Как показывают обычные и структурные формулы, комплексное соединение состоит из комплексной и некомплексной частей. Комплексная часть соединения, заключенная в квадратные скобки, называется *внутренней сферой*, некомплексная часть за скобками — *внешней сферой*. Комплексные соединения, имеющие внешнюю сферу, образуют ионные кристаллические структуры. Частицы внешней сферы встречаются в обычных солях и кислотах. В одних случаях это ионы металлов, в других — анионы кислот. Комплексное соединение не имеет внешней сферы, если комплексная частица электрически не заряжена. Комплексные соединения без внешней сферы образуют молекулярные кристаллические структуры. В растворах комплексные соединения полностью диссоциируют на комплексный ион и ионы внешней сферы. Эти ионы участвуют в реакциях обмена.

Пример 2.1

К сине-фиолетовому раствору аммиачного комплексного соединения сульфата меди с аммиаком добавляют раствор хлорида бария BaCl_2 . Появляется оседающий на дно нерастворимый сульфат бария:



Окраска раствора не изменяется; это указывает на неизменность внутренней сферы комплексного соединения.

Внутренняя сфера комплексного соединения содержит центральный атом и связанные с ним одноатомные или многоатомные частицы, называемые *лигандами*. Центральным атомом чаще всего бывает металл. Одноатомными лигандами могут быть галогены, водород, кислород. Многоатомные лиганды — это молекулы воды, аммиака, разные органические молекулы, а также остатки кислот. Важной характеристикой комплексного соединения является *координационное число центрального атома*, т. е. число атомов, связанных с центральным атомом химическими связями. Наиболее часто встречаются координационные числа 4 и 6, реже 2, 3, 8 и др. Шесть лигандов размещаются вокруг центрального атома по вершинам воображаемого октаэдра, четыре лиганда — по вершинам тетраэдра или по углам квадрата (рис. 2.9). Связи между центральным атомом и лигандами образуются по донорно-акцепторному механизму. Центральный атом действует как акцептор электронных пар, а лиганды — как доноры электронных пар. Примеры комплексных соединений с разными координационными числами представлены в табл. 2.1.

Наиболее характерным химическим свойством комплексных соединений являются реакции замещения лигандов.

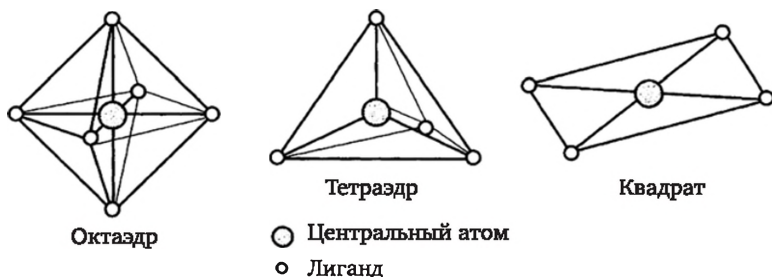


Рис. 2.9. Типичные варианты размещения лигандов вокруг центрального атома в комплексных соединениях

Так, в комплексных соединениях платины хлор замещается на аммиак. Из красного раствора тетрахлороплатината (II) калия постепенно осаждается желтое вещество дихлородиамминплатина:



Для комплексных соединений принята специальная номенклатура. Названия обычно состоят из двух слов, обозначающих внутреннюю и внешнюю сферу. Для внутренней сферы указывают число частиц лиганда, название лиганда; центральный атом, его валентность (римской цифрой).

Примеры комплексных соединений

Соединение	Окраска раствора	Координационное число	Координация лигандов
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Бесцветная	2	Гантель
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Сине-фиолетовая	4	Квадрат
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$	Бесцветная	4	Тетраэдр
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	Желто-коричневая	6	Октаэдр
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	Светло-желтая	4	Квадрат
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Светло-желтая	6	Октаэдр
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Темно-желтая	6	Октаэдр
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	Желтая жидкость, не растворимая в воде	5	Двойная пирамида

Если в формуле комплексного соединения на первом месте стоит атом металла внешней сферы, то название внутренней сферы имеет окончание «-ат». Для комплексных соединений этого типа используют латинские названия центральных атомов, соответствующие символам химических элементов: $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$ — дихлорокупрат(I) натрия.

Если в формуле на первом месте стоит внутренняя сфера, то ее название ставят после названия внешней сферы. В этих комплексных соединениях центральные атомы обозначают русскими названиями химических элементов: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — сульфат тетраамминмеди(II).

Названия комплексных соединений, не имеющих внешней сферы, пишут в одно слово без указания валентности центрального атома: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ — триамминтринитрокобальт.

Комплексные соединения встречаются в природе в виде минералов. Они необходимы для жизнедеятельности растений и животных, применяются в качестве лекарств, красителей и т. д.

Вопросы и задания

1. Какие соединения называют комплексными?
2. Перечислите признаки комплексного соединения.
3. Какую роль играют отдельные атомы в комплексном соединении и как это отражается в формулах?
4. Укажите центральные атомы, лиганды и ионы внешней сферы в соединениях $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Назовите комплексные соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ согласно международной номенклатуре (вода во внутренней сфере комплексного соединения имеет название «аква»).

Глава 3

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- классификацию химических реакций;
- признаки протекания химических реакций;
- основные положения энергетики и кинетики реакций;
- сущность химического равновесия;
- основы теории окислительно-восстановительных реакций;

уметь

- объяснять влияние на скорость химической реакции и химическое равновесие различных факторов;
 - определять степени окисления атомов в сложных веществах;
 - составлять уравнения окислительно-восстановительных реакций с помощью электронного баланса.
-

3.1. Расчеты по уравнениям химических реакций

Химическими реакциями называют превращения веществ, связанные с изменением состава и строения структурных единиц вещества. Атомы, составляющие вещество, сохраняются при химических реакциях, и из этого вытекает правило написания уравнений реакций.

Число атомов каждого химического элемента в левой и правой частях уравнения химической реакции должно быть одинаково.

Ученым, конечно, не сразу стало известно о существовании и сохранении атомов. Сначала был открыт *закон сохранения массы* при химических реакциях:

Суммарная масса веществ до реакции равна суммарной массе веществ после реакции.

Закон сохранения массы был установлен на основе опытных данных независимо М. В. Ломоносовым (1756 г.) и А. Лавуазье (1789 г.). Как было показано выше (см. пример 1.3), этот закон справедлив в пределах достижимой точности измерения массы, т. е. при взвешивании. Более

строгим оказывается закон сохранения массового числа — суммарного числа протонов и нейтронов всех атомов в веществах, взятых для проведения химической реакции. Таким образом, законы науки не окончательны, они уточняются и изменяются по мере появления новых научных данных. Однако ранее открытые законы при этом не опровергаются и сохраняют свое значение в границах их применимости.

Вещества вступают в химические реакции и образуются в результате реакций в определенных количественных соотношениях.

При проведении реакций приходится делать предварительные расчеты, чтобы получить требуемое количество продукта, затратить на это минимальное количество исходных веществ, произвести минимальное количество отходов.

В основе расчетов по уравнениям химических реакций лежат разные подходы.

Один из них основан на *стехиометрическом правиле*.

Для всех веществ, участвующих в химической реакции, отношения количества вещества (как вступившего в реакцию, так и образовавшегося) к стехиометрическому коэффициенту равны между собой:

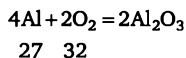
$$\frac{n_i}{\nu_i} = n', \quad (3.1)$$

где n_i — количество i -го (исходного или образовавшегося) вещества; ν_i — стехиометрический коэффициент в уравнении реакции, соответствующий i -му веществу; n' — приведенное количество вещества.

Пример 3.1

Сколько граммов кислорода необходимо для образования оксида алюминия Al_2O_3 при реакции с 10,8 г алюминия?

Напишем уравнение реакции и молярные массы веществ (M , г/моль) под формулами:



На основании стехиометрического правила получим

$$\frac{n(\text{O}_2)}{3} = \frac{n(\text{Al})}{4}.$$

Делаем подстановку, используя формулу $n(X) = m(X)/M(X)$:

$$\frac{m(\text{O}_2)}{3M(\text{O}_2)} = \frac{m(\text{Al})}{4M(\text{Al})}.$$

Преобразуем уравнение для расчета массы кислорода и подставим числовые значения:

$$m(\text{O}_2) = \frac{3 \cdot 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 10,8 \text{ г}}{4 \cdot 27 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} = 9,6 \text{ г}.$$

Порядок решения можно также представить в виде следующей схемы:

	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$	
M , г/моль	27	32
m , г	10,8	9,6
	↓	↑
n , моль	0,4	0,3
	↓	↑
n' , моль	0,1	→ 0,1

В схеме подчеркнута масса алюминия, заданная в условии задачи. Последовательность операций показана стрелками. Последняя строка отвечает применению стехиометрического правила. Жирным шрифтом выделен ответ.

При такой записи решения необязательно фиксировать простейшие расчетные выражения по уравнениям (3.1) и формуле $n(X) = n(X)/M(X)$.

Уравнением химической реакции задается соотношение между количеством вещества (а следовательно, и массой) реагирующих веществ и образующихся продуктов. При осуществлении реакций на практике исходные вещества необязательно берут в стехиометрическом соотношении. Это обусловлено рядом причин. Часто для полного превращения одного вещества необходим избыток другого реагирующего вещества. Химическая реакция может проводиться с целью уничтожения какого-либо ядовитого вещества, попавшего в окружающую среду. Точно определить его количество в этом случае невозможно, и реактивы для обезвреживания берут заведомо в избытке. Реакция может происходить случайно в природе или в результате аварий в быту, лабораториях, на заводах. При этом также получают нестехиометрические смеси реагирующих веществ. Одни вещества оказываются в избытке, другие — в недостатке. Но во всех случаях реакции протекают в строгом соответствии с уравнениями.

Количество вещества продуктов химической реакции определяется количеством вещества реагента, взятого в недостатке.

Пример 3.2

Сколько граммов осадка фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ образуется по обменной реакции в растворе между 118,9 г фосфата калия K_3PO_4 и 103,2 г хлорида кальция CaCl_2 ?

Условием задачи заданы массы обоих реагирующих веществ. Возможно, одно из веществ взято в недостатке, и массу продукта следует рассчитывать исходя из массы этого вещества.

Решение задачи представим в виде схемы:

	$2K_3PO_4 + 3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6KCl$		
$M, \text{ г/моль}$	212	111	310
$m, \text{ г}$	<u>118,9</u>	<u>103,2</u>	86,8
	↓	↓	↑
$n, \text{ моль}$	0,56	0,93	0,28
	↓	↓	↑
$n', \text{ моль}$	0,28	→ 0,31	→ 0,28

Сопоставляя значения n' реагентов, делаем вывод, что в реакцию могут вступить по 0,28 моля веществ, и в таком же количестве образуется продукт реакции. Хлорид кальция взят в избытке.

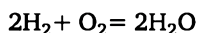
Вопросы и задания

1. Сформулируйте закон сохранения массы вещества. Кем и когда был установлен этот закон?
2. Дайте определение понятия «количество вещества». В каких единицах измеряется эта величина?
3. Рассчитайте молярную массу: а) хлорида кальция; б) фосфорной кислоты; в) гексагидрата хлорида железа(III).
4. Какое количество вещества составляют: а) 245 г серной кислоты; б) 100,8 л аммиака при нормальных условиях?
5. Сколько граммов хлорида цинка образуется при реакции 130 г цинка с избытком соляной кислоты?

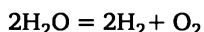
3.2. Энергетика химических реакций

При наблюдении за превращениями вещества в природе и при изучении химических реакций в лабораторных условиях возникают вопросы: почему происходят все эти превращения; что заставляет вещества в одних смесях подвергаться превращениям, а в других оставаться без всяких изменений?

Анализируя какое-либо уравнение химической реакции, например:



можно задаться вопросом: почему идет прямая реакция (слева направо) образования воды из кислорода и водорода и не идет обратная реакция (справа налево) разложения воды на простые вещества? Этот пример напоминает, между прочим, о том, что всякое уравнение химической реакции как бы объединяет две реакции — прямую и обратную. Говоря об образовании воды, мы записываем реакцию, как показано выше. Однако известно, что воду можно разложить электролизом на простые вещества. Рассматривая разложение воды, соответствующую реакцию можно записать в качестве прямой:



Таким образом, выясняется, что существуют химические реакции, которые идут сами, — *самопроизвольные*, и реакции, которые можно заставить идти, — *несамопроизвольные*.

Реакция называется **самопроизвольной**, если для ее протекания не требуется воздействие на систему, связанное с передачей ей энергии в форме работы.

Можно привести много примеров, когда при смешивании веществ протекают химические реакции. Все эти реакции самопроизвольные. Если даже реакция возникает не сразу и для ее начала требуется поджигание, нагрев или облучение, то все же такая реакция самопроизвольная, так как, начавшись, она уже идет без затраты работы.

Однако есть и *несамопроизвольные* реакции, протекание которых осуществляется, как правило, в устройствах, изобретенных человеком. К *несамопроизвольным* реакциям относится разложение воды электролизом. Важнейшая *несамопроизвольная* химическая реакция, осуществляющаяся в природе, это фотосинтез глюкозы в листьях растений. Этот процесс идет в сложной структуре листьев — хлоропластах.

За счет энергии самопроизвольной реакции можно производить работу. Например, горение смеси водорода с кислородом применяется в двигателях космических ракет. На проведение *несамопроизвольной* реакции требуется затрата энергии в форме работы. Затрачивая тепловую энергию, т. е. нагревая воду, мы ее не разлагаем, а превращаем в горячий пар. Но, опустив в воду электроды и приложив необходимое электрическое напряжение, будем наблюдать образование на электродах пузырьков водорода и кислорода, причем нагрев воды будет несущественным.

Химические реакции сопровождаются разнообразными энергетическими явлениями. Во многих случаях реакции проводят специально для получения энергии: сжигание угля, газа, нефтяных продуктов, дров. Выделяющаяся при горении энергия используется как в виде теплоты (нагревание воды, отопление домов), так и в виде работы — движение транспорта по дорогам, по воде и в воздухе, вращение электрогенераторов. Нередко приходится использовать и световую энергию химических реакций. Если возник перебой в электроснабжении, то в домах зажигают свечи или керосиновые лампы. Электроэнергия батареек, работающих в часах, фонариках, плеерах, калькуляторах, фотоаппаратах, возникает при протекании химической реакции внутри батарейки. Энергия, необходимая для жизнедеятельности всех растений и животных, населяющих Землю, также вырабатывается в клетках в результате протекания цепочек химических реакций, начинающихся с превращения глюкозы в фруктозу и заканчивающихся образованием углекислого газа и воды.

Во всех перечисленных случаях речь идет о реакциях, при которых выделяется энергия в виде теплоты или в других формах. Следует,

однако, учитывать, что все виды энергии в конце концов переходят в теплоту. Поэтому удобнее всего характеризовать энергетическую производительность химической реакции с помощью *теплоты реакции*.

Теплота, выделяемая или поглощаемая при химической реакции, называется **теплотой реакции**.

Непосредственной причиной передачи теплоты является возникновение разности температур. При реакции нейтрализации выделяется теплота. Опустив в сосуд с раствором термометр или просто дотронувшись рукой, можно убедиться, что температура повысилась. Чем же вызвано повышение температуры? Вам уже известно, что электроны в атомах имеют определенный запас энергии. При образовании связей между атомами потенциальная энергия электронов понижается на величину энергии связи, переходя отчасти в излучение, отчасти в кинетическую энергию частиц.

В системах с большим числом частиц это выражается в повышении температуры. В окружающую среду начинает переходить (выделяться) теплота. В обычных условиях на земном шаре свободных атомов нет (кроме атомов благородных газов). Они образуют молекулы и кристаллические структуры. Все изменения потенциальной энергии систем при химических реакциях обусловлены превращениями веществ с менее прочными связями в вещества с более прочными связями, и наоборот. Система, в которой продукты реакции имеют более прочные связи, чем реагенты, условно представлена на рис. 3.1, а. В ходе реакции уменьшается потенциальная энергия и одновременно возрастает кинетическая энергия частиц. Поэтому повышается температура, и теплота переходит в окружающую среду.

Реакция, протекающая с выделением теплоты, называется **экзотермической**. Выделяющаяся теплота считается отрицательной.

В системе, показанной на рис. 3.1, б, потенциальная энергия частиц увеличивается вследствие образования менее прочных связей взамен более прочных или разрыва некоторых из имевшихся связей. Одновременно уменьшается кинетическая энергия частиц. Температура понижается, и теплота переходит из окружающей среды в систему.

Реакция, протекающая с поглощением теплоты, называется **эндотермической**. Поглощаемая теплота считается положительной.

Всякая система имеет некоторый запас энергии, определяемый движением и взаимодействием частиц содержащихся в ней веществ, их количеством, температурой и давлением, — это *внутренняя энергия* (U). При выделении или поглощении теплоты внутренняя энергия изме-

няется. Теплота реакции равна изменению внутренней энергии, если система не совершает работу, т. е. процесс идет без преодоления внешнего сопротивления. Но это справедливо, если реакция идет при постоянном объеме. В действительности наиболее распространены реакции, идущие при постоянном давлении. Это, например, жизнедеятельность всех организмов в условиях атмосферного давления. В таких условиях может изменяться объем системы, и тогда совершается работа расширения (затрачивается работа сжатия). В этом случае теплота реакции равна изменению не внутренней энергии, а *энтальпии* (H), которая представляет собой сумму внутренней энергии и произведения давления (p) на объем (V) системы:

$$H = U + pV. \quad (3.2)$$

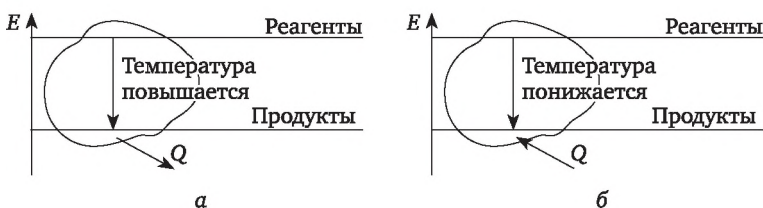


Рис. 3.1. Изменение потенциальной энергии (E) системы, в которой протекает экзотермическая (a) и эндотермическая (b) реакция

Таким образом, теплота реакции при постоянном давлении (Q_p) равна

$$Q_p = \Delta_r H. \quad (3.3)$$

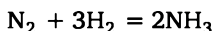
Здесь индекс r означает, что изменение энтальпии связано с химической реакцией.

Теплота, выделившаяся или поглотившаяся при проведении реакции, зависит от количества прореагировавших веществ. Поэтому постоянной величиной, характеризующей энергетическую производительность реакции, служит стандартная теплота $\Delta_r H^\circ$.

Стандартная теплота — это теплота одного оборота реакции при стандартных условиях.

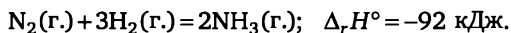
Обычно стандартная теплота относится к температуре $T = 298,15 \text{ K}$ (25°C) и давлению $p = 101,3 \text{ кПа}$. Эти условия называют *стандартными*. Однако стандартная теплота может относиться и к другим условиям, что должно быть указано. Понятие *оборот реакции* обозначает количество прореагировавших и образовавшихся веществ (моль), численно равное стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции

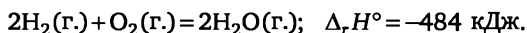
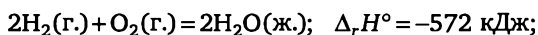


стандартная теплота составляет $\Delta_r H^\circ = -92$ кДж. Это значит, что при превращении 1 моля (28 г) азота и 3 молей (6 г) водорода в 2 моля (34 г) аммиака выделяется 92 кДж теплоты при соблюдении ранее указанных условий.

Теплота реакции зависит от агрегатного состояния реагирующих и образующихся веществ. Принята особая форма записи реакции с указанием состояния веществ и стандартной теплоты, называемая *термохимическим уравнением*:



На примере реакции горения водорода, которая одновременно является реакцией образования воды, можно показать влияние агрегатного состояния вещества на теплоту реакции:



Вопросы и задания

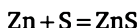
1. Приведите примеры химических реакций, протекающих с выделением или поглощением теплоты.
2. Какие реакции называют самопроизвольными?
3. Почему возможно выделение теплоты в ходе химической реакции?
4. Какие реакции называют экзотермическими?
5. Дайте определение понятий «теплота реакции», «стандартная теплота реакции».
6. Какая связь существует между изменением энтальпии и теплотой реакции?
7. Являются ли реакции водорода с азотом и водорода с кислородом экзотермическими? При какой реакции можно ожидать гораздо более существенного повышения температуры?
8. Сколько теплоты выделится при образовании 85 г аммиака?

3.3. Классификация реакций

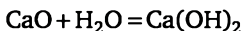
Среди признаков, по которым классифицируют химические реакции, важное значение имеют изменение числа веществ в результате реакции и характер изменения их состава.

Реакции соединения. Если из двух исходных веществ образуется один продукт, превращение называют *реакцией соединения*.

Смесь серого порошка цинка и желтого порошка серы при достаточном нагревании на железной пластинке сама начинает раскаляться до светло-красного свечения. Часть серы испаряется. После окончания реакции продукт остывает и превращается в белую массу сульфида цинка ZnS:

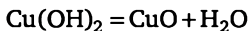


Реакции этого типа возможны как между простыми, так и между сложными веществами. Белый порошок оксида кальция (негашеная известь) CaO при смешивании с водой разогревается, превращаясь в рыхлую белую массу — гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашеная известь):

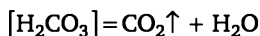
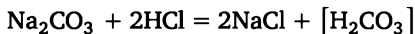


Реакции разложения. Если вещество при изменении условий разлагается на два или несколько новых веществ, превращение называют *реакцией разложения*.

Голубой порошок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или осадок этого вещества в пробирке с раствором при несильном (70—90 °C) нагревании чернеет, превращаясь в оксид меди CuO :

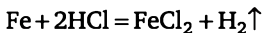


Хорошо известна и неустойчивость угольной кислоты. Она разлагается по мере образования на углекислый газ и воду:

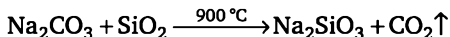


Реакции замещения. Если атомы или группы атомов, составляющие один из реагентов, замещают некоторые из атомов в другом реагенте, превращение называют *реакцией замещения*.

Железо в виде опилок или небольшого изделия (гвоздь, скрепка), опущенное в соляную кислоту (раствор хлороводорода HCl в воде), замещает водород, выделяющийся в виде газа, и образует бледно-зеленый раствор хлорида железа(II):



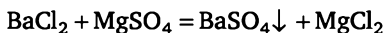
При сильном нагревании смеси соды Na_2CO_3 с белым кварцевым песком SiO_2 происходит замещение группы CO_2 , выделяющейся в виде углекислого газа, на группу SiO_2 :



Твердый продукт представляет собой силикат натрия белого цвета.

Реакции обмена. Если реагенты обмениваются между собой атомами или группами атомов, превращение называют *реакцией обмена*.

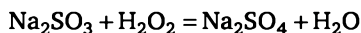
Выделение осадка из раствора часто происходит в результате реакции обмена. При смешивании бесцветных растворов хлорида бария BaCl_2 и сульфата магния MgSO_4 образуется белая взвесь (суспензия) не растворимого в воде сульфата бария BaSO_4 , который постепенно осаждается на дно пробирки. Над осадком бесцветный раствор хлорида магния:



Реакцию образования сульфата бария часто применяют для анализа (испытания) растворов на присутствие соединений химического элемента бария.

Реакции переноса. Если атом или группа атомов переходит от структурной единицы одного вещества к структурной единице другого вещества, превращение называют *реакцией переноса*.

Сульфит натрия реагирует с перекисью водорода таким образом, что от одного вещества к другому переносится атом кислорода:



Вопросы и задания

1. Дайте определение понятий «реакция соединения», «реакция разложения».
2. Охарактеризуйте понятия «реакция замещения», «реакция обмена».
3. Укажите, к какому типу относятся следующие реакции:
 - а) $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t} \text{CaO} + \text{CO}_2$
 - б) $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\uparrow$
 - в) $\text{NaOH} + \text{HCl} \xrightarrow{t} \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
 - г) $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - д) $4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HNO}_3$

3.4. Кинетика химических реакций

Простые наблюдения свидетельствуют о том, что реакции могут протекать быстро и медленно.

Когда в крепкий чай бросают кусочек лимона, чай тотчас светлеет. Это результат действия лимонной кислоты на пигмент чая. Строительный бетон затвердевает в течение нескольких суток. Опавшие осенью с деревьев листья превращаются в почвенный перегной не менее чем за 1 год. В смеси водорода и кислорода при обычной температуре за 5 лет не обнаруживается появления молекул воды, но при температуре 518 °С реакция протекает за несколько часов. Чтобы оценить, насколько быстро (или медленно) протекает химическая реакция, используют понятие *скорость химической реакции*.

Скорость химических превращений имеет важное практическое значение и рассматривается в особом разделе химии — *химической кинетике*.

В приведенных выше примерах кинетика реакций охарактеризована временем, необходимым для их завершения. Однако это время недостаточно определено. По мере приближения химической реакции к окончанию она замедляется, и время полного окончания установить невозможно. Поэтому реакции целесообразно сравнивать по времени превращения вещества на 50 %, которое называют *периодом полупревращения* ($t_{1/2}$). Для некоторых процессов (радиоактивный распад, многие реакции разложения) период полупревращения является постоянной величиной.

О химической реакции важно знать, не только за какое время она заканчивается, но и какова ее скорость в любой момент.

Скорость — это отношение изменения переменной величины, характеризующей процесс, к промежутку времени, за который это изменение произошло. Для химических реакций наиболее удобной переменной оказывается концентрация реагирующих и образующихся веществ. Таким образом, *скорость реакции* — это изменение концентрации в единицу времени:

$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}. \quad (3.4)$$

Размерность скорости химической реакции — [моль/(л·с)].

Изменение концентрации — отрицательная величина для реагирующего вещества и положительная для продукта. В первом случае перед дробью ставят знак «-», так как скорость должна быть положительной.

Пример 3.3

Выразите скорость реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ через изменения концентраций каждого из веществ. Одинаковы ли эти скорости?

В соответствии с уравнением (3.4) получим:

$$v(H_2) = -\frac{\Delta C(H_2)}{\Delta t}; \quad v(I_2) = -\frac{\Delta C(I_2)}{\Delta t}; \quad v(HI) = \frac{\Delta C(HI)}{\Delta t}.$$

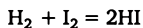
В ходе реакции концентрация водорода и йода уменьшается на одну и ту же величину, а концентрация йодоводорода одновременно возрастает на удвоенную величину, поэтому выполняется соотношение

$$v(H_2) = v(I_2) = \frac{1}{2} v(HI).$$

Пример 3.4

В сосуд объемом 2,5 л поместили смесь газообразных водорода и йода. В результате реакции количество вещества водорода уменьшилось на 0,0016 моль за 40 с. Рассчитайте скорость реакции по изменению концентрации каждого из веществ.

В сосуде протекает реакция



Рассчитаем скорость реакции по изменению концентрации водорода:

$$v(H_2) = -\frac{\Delta C(H_2)}{\Delta t} = -\frac{\Delta n(H_2)}{V \Delta t} = -\frac{0,0016 \text{ моль}}{2,5 \text{ л} \cdot 40 \text{ с}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Согласно результатам примера 3.3 получим

$$\begin{aligned} v(H_2) &= v(I_2) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}), \\ v(HI) &= v(H_2) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

Каждая химическая реакция идет с присущей ей скоростью, зависящей от условий проведения. Реакции могут протекать как в объеме газовой смеси или раствора, так и на поверхности твердого вещества (рис. 3.2). Реакции, протекающие в объеме, называют *гомогенными*; их скорость зависит от температуры, концентрации веществ, катализаторов. Реакции, протекающие на поверхности соприкосновения веществ, называют *гетерогенными*; их скорость зависит еще от двух факторов: площади поверхности и наличия перемешивания.

Пример 3.5

Роль перемешивания и площади поверхности в гетерогенных процессах можно продемонстрировать на примере растворения поваренной соли крупного и мелкого помола.

Поместим в один стакан с водой чайную ложку соли крупного помола, в другой стакан с водой чайную ложку соли мелкого помола. Без перемешивания растворение происходит медленно. При одинаковом перемешивании мелкие кристаллы растворяются быстрее, чем крупные.

Важнейшее значение имеет температурный фактор, так как при повышении температуры более или менее резко возрастает скорость почти всех типов химических реакций. Это явление широко используют на практике. Холодильники в домашних условиях применяют для замедления процессов порчи пищевых продуктов, нагревание — при приготовлении пищи. Это специфические химические процессы. В домашнем хозяйстве, как и в промышленности, хочется поскорее получить конечный результат. Поэтому при варке овощей и других продуктов иногда применяют кастрюли-скороварки, в которых приготовление пищи ускоряется дополнительным повышением температуры за счет создаваемого в кастрюле давления. В химических лабораториях применяют разнообразные устройства для нагревания пробирок, стаканов, колб с реагирующими веществами. Эти устройства позволяют решить главную задачу — увеличить скорость химических реакций.

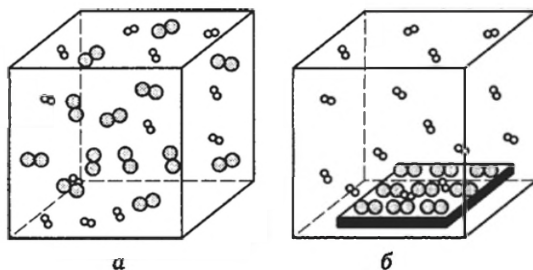
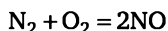


Рис. 3.2. Реакция в гомогенной (а) и гетерогенной (б) системе

Для достижения желаемой скорости реакции в одних случаях достаточно повышения температуры на десятки градусов, в других — при-

ходится прибегать к повышению температуры на тысячи градусов. Так, кислород и азот в воздухе при комнатной температуре не реагируют друг с другом, однако при температуре $\sim 2000^\circ\text{C}$ происходит реакция



Пример 3.6

В пробирку с холодной водой вносят стружку магния. Изменения, указывающие на протекание химической реакции, не наблюдаются. При нагревании начинает бурно выделяться газ:



Скорость реакции возрастает от нулевой до достаточно высокой. Характер зависимости скорости реакции от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа*.

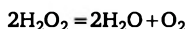
При повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства химических реакций увеличивается в 2—4 раза.

Отношение скоростей данной реакции при двух температурах, отличающихся на 10 градусов (при прочих равных условиях), называют *температурным коэффициентом скорости реакции* (γ):

$$\gamma = \frac{v_{T+10}}{v_T}. \quad (3.5)$$

Пример 3.7

При нагревании водного раствора перекиси водорода от 15 до 25°C скорость реакции разложения



увеличилась в 2,9 раза. Во сколько раз увеличится скорость реакции при нагревании от 15 до 35°C ?

Введем обозначения:

$t, ^\circ\text{C}$	15	25	35
v	v_1	v_2	v_3

По условию интервалу температуры $\Delta t = 25 - 15 = 10^\circ\text{C}$ соответствует увеличение скорости в 2,9 раза. Это и есть температурный коэффициент скорости реакции γ . При нагревании до 35°C , т. е. еще на 10 градусов, скорость снова увеличится в 2,9 раза; следовательно:

$$v_3 = 2,9v_2 = 2,9(2,9v_1) = 8,41v_1.$$

В общем случае зависимость скорости реакции от температуры описывается следующим образом:

$$v_2 \approx v_1 \gamma^{(T_2 - T_1)/10}. \quad (3.6)$$

Эта формула приближенная, потому что при значительной разности температур начинает проявляться непостоянство температурного коэффициента. Поэтому правило Вант-Гоффа позволяет лишь приближенно вычислять скорость реакции при изменении температуры. Главный вывод состоит в том, что даже при небольшом температурном коэффициенте (вблизи его нижней границы) скорость реакции достаточно быстро возрастает с повышением температуры, так как зависимость скорости реакции от температуры экспоненциальная: изменение температуры входит в показатель степени.

Чем же объясняется такое сильное влияние температуры на скорость реакции? В смеси газообразных или жидких веществ их частицы сталкиваются очень часто. В воздухе при обычных условиях каждая молекула испытывает примерно 400 млн столкновений в секунду. Если бы первое же столкновение частиц двух реагентов вело к химическому превращению, то все реакции заканчивались бы за ничтожные доли секунды. В действительности подавляющее большинство реакций идет гораздо медленнее, и это означает, что большая часть столкновений не ведет к превращению частиц. При столкновении частицы должны иметь достаточную кинетическую энергию ($E_{\text{кин}} = mv^2/2$). В процессе столкновения происходит деформация частиц, связанная с возрастанием потенциальной энергии. Если прирост потенциальной энергии достаточен, то в частицах изменяется электронная структура, некоторые химические связи разрываются, и образуются новые. Роль кинетической энергии в изменении состояния сталкивающихся объектов можно наглядно оценить, представив себе случайное падение чашки. При небольшой высоте падения она может уцелеть, а при большой — разбивается. Повышение температуры приводит к увеличению доли молекул, имеющих достаточную кинетическую энергию. Этим и объясняется влияние температуры на скорость реакций.

Вторым универсальным фактором, определяющим скорость химических реакций, является концентрация веществ (C). Чем больше концентрация (чем плотнее частицы заполняют объем), тем чаще они сталкиваются и быстрее идет реакция. Частота столкновений пропорциональна произведению концентраций. Для столкновений частиц двух разных веществ это выражается как произведение $C_1 C_2$, а для частиц одного вещества — C^2 . Почти все молекулярные превращения происходят в результате двойных (бимолекулярных) столкновений, и лишь в редчайших случаях реакции могут идти через тройные (тримолекулярные) столкновения. Если химическая реакция проходит в одну стадию, то она называется *простой* и к ней применим *закон действующих масс*.

Скорость простой химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные соответствующим стехиометрическим коэффициентам:

$$v = kC_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots \quad (3.7)$$

Этот закон относится к гомогенным реакциям. Формулу типа (3.7) называют *кинетическим уравнением* реакции, а коэффициент k — константой скорости. У каждой химической реакции своя константа скорости, зависящая от температуры. Константы быстрых реакций велики, а медленных — малы.

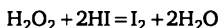
В общем числе химических превращений число простых реакций сравнительно мало. В уравнении реакции сумма стехиометрических коэффициентов для реагентов часто бывает больше двух. Но эту сумму нельзя принять за число сталкивающихся одновременно частиц, так как элементарные превращения практически всегда бимолекулярные. Это значит, что в действительности такая реакция состоит из последовательных элементарных стадий, т. е. является *многостадийной*, или *сложной*. Даже простые по форме уравнения реакции, например $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, могут оказаться многостадийными.

Для сложных реакций зависимость скорости от концентрации не подчиняется закону действующих масс и устанавливается на основе экспериментального изучения.

Последовательность простых стадий реакции называют **механизмом реакции**.

Пример 3.8

Скорость реакции перекиси водорода с иодоводородом

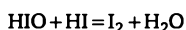
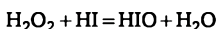


подчиняется кинетическому уравнению

$$v = kC(H_2O_2)C(HI).$$

Можно ли предположить, что реакция протекает по механизму, включающему не менее двух стадий?

Проанализируем приведенные уравнения: если бы реакция H_2O_2 с HI была простая (одностадийная), то ее скорость была бы пропорциональна произведению концентрации H_2O_2 на квадрат концентрации HI . Однако из кинетического уравнения очевидно, что скорость пропорциональна концентрации HI в первой степени. Следовательно, эта реакция сложная. В двух последовательных стадиях участвуют по две частицы:



Скорость реакции определяется медленной первой стадией, в ней участвует одна молекула HI; поэтому в целом получим

$$v \approx C(\text{HI}).$$

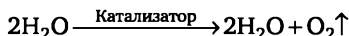
Вопросы и задания

1. Приведите примеры химических реакций, протекающих медленно.
2. Дайте определение понятия «скорость химической реакции».
3. В каких единицах измеряется скорость химической реакции?
4. Сформулируйте правило Вант-Гоффа.
5. Сформулируйте закон действующих масс.
6. Во сколько раз возрастает скорость химической реакции с температурным коэффициентом 2 при повышении температуры на 50 градусов?

3.5. Катализ

Скорость химических реакций может резко увеличиваться в присутствии некоторых веществ, которые не являются реагентами, т. е. не входят в уравнение реакции. Это замечательное явление получило название *катализа*. Вещество, при наличии которого в смеси увеличивается скорость реакции, называют *катализатором*; его количество до и после реакции одинаково. Катализаторы не являются каким-то особым классом веществ. В разных реакциях каталитическое действие могут проявлять металлы, оксиды, кислоты, соли, комплексные соединения. Химические реакции в живых клетках имели бы нулевые скорости, а клетки не были бы живыми, если бы не действовали биологические катализаторы — *ферменты*. Это белки, состав и структура которых обеспечивают не только ускорение необходимых для процесса жизнедеятельности реакций в миллионы раз, но и прекращение каталитического действия при наработке достаточного количества тех или иных молекул.

Впервые явление катализа наблюдал Л. Ж. Тенар (*L. J. Thénard*) в 1818 г. Оксид металла, внесенный в раствор перекиси водорода, вызывал ее разложение:

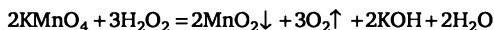


Интересна еще одна из самых первых по времени открытия каталитических реакций. Смесь водорода и кислорода, в которой при обычных условиях реакция не идет, воспламеняется при внесении в нее платиновой черни (мелких частиц платины). Это наблюдал И. Дёберейнер (*J. W. Döbereiner*) в 1822 г. В дальнейшем платина стала одним из важнейших промышленных катализаторов. О многих каталитических реакциях будет рассказано в следующих главах.

Пример 3.9

Если налить в стакан 5—10 мл 3%-ной (аптечной) перекиси водорода и бросить в нее кристалл перманганата калия, происходит быстрое выделе-

ние газа, воспламеняющего тлеющую лучинку. Это кислород. В растворе появляется бурая взвесь оксида марганца(IV):



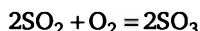
Однако выделение газа объясняется не этой реакцией, так как перманганата калия взято слишком мало. Образовавшийся MnO_2 в качестве катализатора вызывает дальнейшее быстрое разложение H_2O_2 . Если к оставшейся взвеси добавить еще раствор H_2O_2 , то снова выделяется кислород:



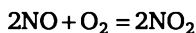
Разложение перекиси водорода происходит и в живых клетках под действием фермента каталазы. Появление некоторого количества ядовитой перекиси в клетках объясняется протеканием реакций с участием кислорода. Каталаза не допускает опасного накопления перекиси.

Каталитическое действие проявляет вещество, взаимодействующее с одним из реагентов, образуя некоторое промежуточное соединение. На одной из следующих стадий реакции катализатор регенерируется — выходит из реакции в первоначальном виде. Очевидно, что при участии катализатора в реакции появляется новая стадия, причем могут измениться и другие стадии. Следовательно, реакция идет по новому механизму, в котором константа скорости образования конечного продукта значительно увеличивается. Происходит это главным образом за счет уменьшения энергии активации.

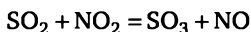
При температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ реакция



необходимая в процессе получения серной кислоты, идет очень медленно. Она ускоряется различными катализаторами, одним из которых может быть оксид азота(II). Сначала катализатор реагирует с кислородом:



потом передает атом кислорода оксиду серы(IV):

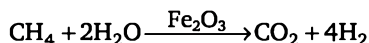


Так образуется конечный продукт реакции и регенерируется катализатор. Появилась возможность осуществления реакции по новому пути, при этом константы скорости значительно возрастают:

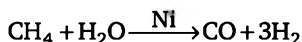


Различают два вида катализа — гомогенный и гетерогенный. В случае *гомогенного катализа* катализатор и реагенты образуют гомогенную систему в виде газовой смеси или раствора. Окисление оксида серы(IV) — это гомогенный катализ. Скорость гомогенной каталитической реакции зависит как от концентраций реагентов, так и от концентрации катализатора. При *гетерогенном катализе* катализатор представляет собой твердое вещество, взятое в чистом виде или нанесенное на носитель. Например, платина в качестве катализатора может быть закреплена на асбесте, оксиде алюминия и т. д. Молекулы реагента адсорбируются (поглощаются) из газа или раствора на особых точках поверхности катализатора — активных центрах и при этом активируются. После реакции молекулы продукта десорбируются, т. е. переходят с поверхности катализатора в газообразную смесь или раствор. На активных центрах повторяются акты превращения частиц. Кроме прочих факторов скорость гетерогенной каталитической реакции зависит от площади поверхности каталитического материала. Гетерогенный катализ особенно широко применяют в промышленности.

Катализаторы действуют избирательно, ускоряя определенный тип реакций или даже отдельную реакцию и не влияя на другие. Это позволяет использовать катализаторы не только для ускорения реакций, но и для целенаправленного превращения исходных веществ в желаемые продукты. Метан и вода при температуре 450 °С на катализаторе Fe_2O_3 превращаются в углекислый газ и водород:



Те же вещества при температуре 850 °С на поверхности никеля реагируют с образованием оксида углерода(II) и водорода:



Катализ относится к тем областям химии, в которых пока невозможно делать точные теоретические прогнозы. Все промышленные катализаторы для переработки нефтяных продуктов, природного газа, производства аммиака и многие другие разработаны путем трудоемких экспериментальных исследований.

Умение управлять скоростями химических процессов имеет особое значение в хозяйственной деятельности человека. При промышленном получении химических продуктов обычно необходимо увеличивать скорость реакций, а при их хранении требуется уменьшать скорость разложения или воздействия кислорода, воды и т. д. Известны вещества, которые могут замедлять химические реакции; они называются *ингибиторами*, или *отрицательными катализаторами*. Ингибиторы принципиально отличаются от настоящих катализаторов тем, что реагируют с промежуточно образующимися активными частицами (свободными радикалами) и постепенно расходуются, прекращая свое защитное действие. Наиболее важной разновидностью ингибиторов

являются антиоксиданты, предохраняющие различные материалы от воздействия кислорода.

Следует сказать и о том, чего нельзя добиться с помощью катализаторов. Катализаторы способны ускорять только самопроизвольные реакции. Если реакция самопроизвольно не идет, то никакой катализатор ее не ускорит. Реакцию водорода с кислородом можно ускорить, используя платиновый катализатор, не прибегая к нагреванию смеси. Но никакой катализатор не может вызвать разложение воды на водород и кислород. Это можно осуществить, только затрачивая электрическую работу.

Катализаторы могут активизировать и нежелательные процессы. В последние десятилетия наблюдается постепенное разрушение озонового слоя атмосферы на высоте 20—25 км. Предполагается, что в распаде озона участвуют некоторые вещества, например галогенированные углеводороды, выбрасываемые в атмосферу промышленными предприятиями, а также используемые в бытовых целях.

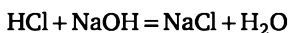
Вопросы и задания

1. Дайте определение понятий «катализ», «катализатор».
2. При ранениях кожного покрова применяют раствор перекиси водорода для остановки кровотечения. При контакте с кровью перекись вспенивается. Объясните это явление.
3. Реакция между натрием и хлором идет самопроизвольно. Можно ли отыскать катализатор для разложения хлорида натрия на простые вещества?
4. В чем заключается механизм действия катализаторов?
5. Какое вещество называют ингибитором?

3.6. Химическое равновесие

Химические реакции не всегда протекают до конца. Они могут как бы останавливаться при наличии не вступивших в реакцию исходных веществ.

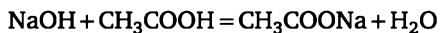
Проведем такой опыт: возьмем растворы хлороводорода HCl и гидроксида натрия NaOH , содержащие по 0,1 моль каждого вещества и окрашенные добавлением лакмуса: в растворе кислоты лакмус дает розовое окрашивание, в растворе щелочи — синее. При смешивании растворов проходит реакция нейтрализации:



В полученном нейтральном растворе лакмус окрашен в фиолетовый цвет.

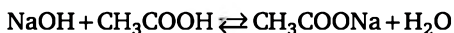
Проведем аналогичный опыт, но заменим сильную соляную кислоту на слабую уксусную кислоту: смешаем растворы, содержащие 6 г (0,1 моль) CH_3COOH и 4 г (0,1 моль) NaOH , и добавим лакмус. Индикатор окрашивается в синий цвет. Раствор оказался щелочным, в то время

как можно было ожидать, что он станет нейтральным, так как взяты стехиометрические количества веществ для реакции



Это означает, что реакция между кислотой и основанием не дошла до конца, в растворе остались непрореагировавшие вещества. Гидроксид натрия определяет характер среды, так как это сильное основание, а уксусная кислота CH_3COOH проявляет слабые кислотные свойства.

Прекращение реакции при неизменных условиях и наличии непрореагировавших исходных веществ является признаком *обратимости* — одновременного протекания реакции в прямом и обратном направлениях. Это свойство большинства химических реакций. В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства ставят знак обратимости — противоположно направленные стрелки:



Реакции, протекающие в соответствии с уравнением одновременно в прямом и обратном направлениях, называют **обратимыми**.

Говоря о направлении обратимой реакции в данных условиях, имеют в виду наблюдаемый результат: концентрации каких веществ увеличиваются, а каких — уменьшаются. Если увеличивается количество вещества соединений, записанных справа от знака равенства, то процесс идет в *прямом* направлении. Если увеличивается количество вещества соединений, записанных слева от знака равенства, то процесс идет в *обратном* направлении. В то же время в системе происходят превращения частиц, соответствующие как прямой, так и обратной реакции. Наблюдаемый результат обусловлен разностью скоростей прямой и обратной реакций.

Из-за обратимости многих реакций, применяемых в промышленности, снижается выход продуктов, а использование химического сырья становится неполным.

Окончание обратимой химической реакции означает наступление состояния химического равновесия. К равновесию приходят все процессы. В общем случае равновесие — это состояние, в котором система не может производить работу. Это устойчивое состояние, не имеющее внутренних причин для изменения. В химии в более узком смысле понятие равновесия формулируют следующим образом.

Равновесием называют состояние, когда в обратимой химической реакции концентрации всех веществ становятся постоянными, а реакция продолжается в прямом и обратном направлениях с равными скоростями:

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$$

Отсутствие видимых изменений в системе не может служить признаком химического равновесия. Нередко возникают *заторможенные* состояния, когда самопроизвольные реакции фактически не идут. Пример такой системы — смесь водорода и кислорода при обычных условиях. Количества вещества водорода и кислорода не изменяются, потому что реакция образования воды идет неизмеримо медленно, однако ее можно ускорить многими способами. Тогда возникает взрывной процесс, система расширяется за счет резкого повышения температуры и совершает работу против внешнего давления. После этого система приходит в настоящее состояние равновесия. Можно привести и другие примеры заторможенных систем: взрывчатые вещества, пересыщенные растворы, органические вещества в атмосфере, содержащей кислород.

Отметим еще некоторые свойства химического равновесия кроме тех, которые содержатся в приведенном выше определении. Состояние химического равновесия не зависит от катализатора. Внесение катализатора в равновесную смесь веществ изменений не вызывает. Если система находится в заторможенном состоянии, то катализатор ускоряет достижение равновесия. Одно и то же состояние равновесия достигается как справа, так и слева. В обратимой реакции нейтрализации между гидроксидом натрия и уксусной кислотой получается смесь ацетата натрия CH_3COONa и исходных веществ. Можно было бы растворить в воде ацетат натрия. В этом случае происходила бы его реакция с водой (это обратная реакция относительно реакции нейтрализации, называемая гидролизом), в результате которой получилась бы та же смесь соли, кислоты и щелочи.

При внешнем воздействии на равновесную систему происходит изменение ее состояния, зависящее от силы воздействия. Например, нагревая систему, мы несколько изменяем соотношение между количествами исходных веществ и продуктов. При отсутствии равновесия малейшее воздействие на заторможенную систему может привести к возникновению быстрого процесса. Это и взрыв смеси метана с воздухом от зажженной спички или искры (иногда такие ужасные взрывы происходят в жилых домах), и возгорание соснового бора в сухую погоду от брошенной сигареты, и выделение избытка вещества из пересыщенного раствора в результате внесения единственного микроскопического кристалла, и т. д.

Состояние химического равновесия нарушается при различных внешних воздействиях на систему: нагревание и охлаждение, изменение давления, добавление и удаление отдельных веществ или растворителя. От этого нарушается равенство скоростей прямой и обратной реакций и происходит смещение химического равновесия.

Смещением химического равновесия называют процесс, возникающий в равновесной системе в результате внешнего воздействия.

Смещение равновесия ведет к установлению в системе нового состояния равновесия, характеризующегося изменившимися концентрациями веществ.

Пример 3.10

В каком направлении сместится равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при добавлении кислорода?

При добавлении кислорода увеличивается его концентрация, а следовательно, и скорость реакции в прямом направлении. Равновесие сместится вправо, в результате повышается степень превращения SO_2 в SO_3 .

Направление смещения равновесия при любых воздействиях определяется на основе принципа Ле Шателье.

Внешнее воздействие на равновесную систему вызывает процесс, ведущий к уменьшению результата воздействия.

При решении вопроса о направлении смещения равновесия следует различать сущность производимого воздействия и его результат. Например, добавляя в раствор некоторое количество растворенного вещества (это воздействие), мы увеличиваем его концентрацию (это результат). Применение принципа Ле Шателье к практически важной реакции синтеза аммиака показано в табл. 3.1. В первых двух колонках указаны воздействие на систему и его результат. «Ответ системы» означает изменения, противоположные результату воздействия. Эти изменения «осуществляет» сама система в ходе реакции. Несколько сложнее понять влияние давления на состояние равновесия. Из принципа Ле Шателье вытекает, что при увеличении давления равновесие смещается в направлении уменьшения общего числа частиц газообразных веществ. Смещение равновесия при изменении температуры зависит от поглощения или выделения теплоты в результате прямой и обратной реакций.

Если в обратимой реакции участвуют как твердые, так и газообразные или растворенные вещества, то смещение равновесия связано с изменением концентраций последних. Концентрация твердых веществ на положение равновесия не влияет. В частности, известно, что от количества осадка твердой соли в ее насыщенном растворе концентрация последнего не зависит.

Смещение химического равновесия учитывают при проведении реакций в лабораториях и осуществлении технологических процессов. При этом речь идет не о том, чтобы достичь равновесия, а потом его сместить. Процесс с самого начала планируют так, чтобы установившееся равновесие оказалось оптимальным с точки зрения экономии наиболее ценных реагентов. Стоимость производства уменьшается при повышении выхода продукта. Это зависит от температуры и давления.

В табл. 3.2 на примере реакции получения аммиака показан принцип выбора условий процесса. Из данных таблицы очевидно, что при производстве аммиака желательно использовать высокое давление и наиболее активные катализаторы. Температура оказывает положительное влияние на скорость реакции и отрицательное на выход аммиака. Поэтому требуется выбирать оптимальную температуру, обеспечивающую в конечном счете минимальные затраты на производство продукта.

Таблица 3.1

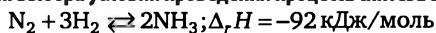
Применение принципа Ле Шателье на примере экзотермической реакции



Воздействие	Результат воздействия	Ответ системы	Направление смещения равновесия
Добавление водорода	Увеличение концентрации водорода	Уменьшение концентрации водорода	В сторону прямой реакции
Удаление аммиака	Уменьшение концентрации аммиака	Увеличение концентрации аммиака	—»—
Сжатие	Увеличение давления	Уменьшение объема (числа молей) газообразных продуктов	—»—
Расширение	Уменьшение давления	Увеличение объема (числа молей) газообразных продуктов	В сторону обратной реакции
Нагревание	Увеличение температуры	Уменьшение температуры	—»—
Охлаждение	Уменьшение температуры	Увеличение температуры	В сторону прямой реакции
Использование катализатора	Увеличиваются скорости и прямой, и обратной реакций	—	Равновесие не смещается

Таблица 3.2

Принцип выбора условий проведения процесса синтеза аммиака

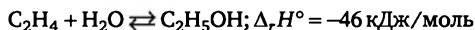


Воздействие	Результат воздействия	
	скорость реакции	выход аммиака
Нагревание	Увеличивается	Уменьшается
Повышение давления	—»—	Увеличивается
Использование катализатора	—»—	Не изменяется

Вопросы и задания

1. Какие реакции называют обратимыми?
2. Охарактеризуйте понятия «прямая реакция», «обратная реакция».

3. В чем заключается химическое равновесие?
4. В каком направлении осуществляется обратимая реакция, если скорость прямой реакции меньше скорости обратной реакции?
5. Какими свойствами характеризуется химическое равновесие?
6. В чем заключается смещение химического равновесия?
7. Сформулируйте принцип Ле Шателье.
8. Какие факторы влияют на химическое равновесие?
9. В гараже в результате утечки возникла смесь бензина с воздухом. Равновесна ли эта смесь?
10. В каком направлении сместится равновесие реакции



в системе, находящейся при температуре 300 °С и давлении 80 атм: а) в смесь добавляют этилен; б) из смеси удаляют некоторое количество воды; в) из смеси удаляют некоторое количество этанола; г) устанавливают температуру 563 К; д) устанавливают давление 87 атм?

11. Как изменяется скорость обратимой реакции по мере протекания ее в прямом направлении?

3.7. Окислительно-восстановительные реакции

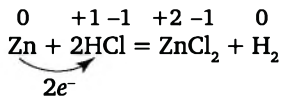
Превращения веществ связаны с изменением состояния электронов в атомах, и в частности, с передачей электронов от одних атомов к другим. В зависимости от характера этих изменений реакции делят на окислительно-восстановительные и кислотно-основные.

В **окислительно-восстановительных реакциях** изменение состава веществ связано с переносом разного числа электронов от одних атомов к другим.

Вещества, в которых имеются атомы, отдающие электроны, называют *восстановителями*. Вещества, в которых имеются атомы, принимающие электроны, называют *окислителями*. В молекулах и кристаллических структурах сложных веществ электроны распределяются между атомами в соответствии с их электроотрицательностями. На атомах с большей электроотрицательностью появляется некоторый избыток электронной плотности и отрицательный заряд, а на атомах с меньшей электроотрицательностью — недостаток электронной плотности и положительный заряд.

Степень окисления — это формальный заряд атома, равный числу электронов, частично или полностью переданных более электроотрицательным атомам при образовании связей с ними (степень окисления положительная) или принятых от менее электроотрицательных атомов (степень окисления отрицательная).

При окислительно-восстановительных реакциях происходит изменение степеней окисления всех или некоторых атомов в молекулах реагирующих веществ:



Степени окисления атомов вычисляют согласно трем правилам.

1. Связи между одинаковыми атомами на степень окисления не влияют. Это означает также, что степени окисления атомов в простых веществах равны нулю.

2. В сложных веществах постоянные степени окисления имеют:

-2 — кислород практически во всех соединениях, кроме пероксидов ($\text{--}\overset{-1}{\text{O}}\text{--}\overset{-1}{\text{O}}\text{--}$), OF_2 и супероксидов;

-1 — фтор; остальные галогены: хлор, бром и йод — во всех соединениях, кроме соединений с кислородом; водород в соединениях с металлами и кремнием;

+1 — водород в соединениях с большинством неметаллов, кроме кремния; элементы группы IA от лития до франция;

+2 — элементы группы IIA от бериллия до радия; цинк;

+3 — алюминий.

3. В частице, состоящей из нескольких атомов, сумма степеней окисления всех атомов равна ее заряду.

Пример 3.11

Рассчитайте степень окисления хрома в ионе Cr^{3+} .

В случае простого (одноатомного) иона заряд совпадает со степенью окисления: $\overset{+3}{\text{Cr}}$.

Пример 3.12

Определите степени окисления атомов в двухзарядном анионе SeO_4^{2-} .

Степень окисления кислорода в соединениях постоянна и составляет -2; степень окисления селена x определим по третьему правилу:

$$x + 4 \cdot (-2) = -2; x = +6.$$

Таким образом, получим $\overset{+6}{\text{Se}}\overset{-2}{\text{O}_4}]^{2-}$.

Пример 3.13

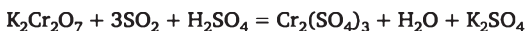
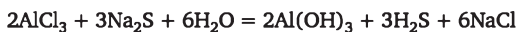
Определите степени окисления атомов в дисульфиде калия K_2S_2 .

Степень окисления калия в соединениях с неметаллами постоянна и равна +1 (см. второе правило). Степень окисления серы x определяем из уравнения $2 \cdot (+1) + 2x = 0$; $x = -1$. Сера в данном соединении двухвалентна — име-

ются ковалентная и ионная связи ($K^+ - S - S - K^+$), но связь между атомами серы на степень окисления не влияет (см. первое правило). Поэтому валентность и степень окисления серы в данном случае оказались разные.

Пример 3.14

Являются ли следующие химические реакции окислительно-восстановительными:



Применяя второе и третье правила, убеждаемся, что в первой реакции степени окисления атомов остаются без изменения. Это обменная кислотно-основная реакция.

Во второй реакции изменяется степень окисления хрома от +6 до +3 и степень окисления серы от +4 (в SO_2) до +6 в обоих продуктах реакции. Убедитесь в этом, самостоятельно проведя расчет. Таким образом, эта реакция окислительно-восстановительная.

Окислительно-восстановительные реакции находят широкое применение в промышленности: сжигание всевозможных видов топлива, получение металлов и множества неорганических и органических химикатов.

Все высшие животные и растения дышат, поглощая из воздуха кислород, служащий окислителем в экзотермических реакциях с продуктами превращения глюкозы и жиров.

Приведем основные понятия, связанные с окислительно-восстановительными реакциями.

Окисление — потеря электронов, передача их другим атомам.

Восстановление — получение электронов от других атомов.

Окислители — вещества и отдельные атомы в них, принимающие электроны. Степени окисления этих атомов понижаются. Окислитель в ходе окислительно-восстановительной реакции восстанавливается.

Восстановители — вещества и отдельные атомы в них, отдающие электроны. Степени окисления этих атомов повышаются. Восстановитель в ходе окислительно-восстановительной реакции окисляется.

Передача электронов в процессе окислительно-восстановительной реакции наводит на мысль о возможности получения электрической энергии за счет такой реакции. Для этого требуется превратить хаотический переход электронов от частицы к частице в направленный поток. Это осуществляется в гальванических элементах. В быту их называют батарейками и используют для приведения в действие часов, калькуляторов, магнитофонов, фонарей и т. д.

Окислитель и восстановитель в гальваническом элементе помещаются раздельно, без непосредственного контакта. Поэтому обычная реакция здесь протекать не может. В одной из распространенных раз-

новидностей гальванического элемента (рис. 3.3) восстановитель цинк берут в виде стакана, который заполняют раствором аммиака и хлорида аммония. К раствору обычно добавляют крахмал для придания вязкости. В раствор опускают графитовый стержень, покрытый спрессованной смесью угля и оксида марганца(IV) MnO_2 , служащего окислителем. Система герметически закупорена битумом. На поверхностях соприкосновения раствора с цинком и диоксидом марганца возникают электрические заряды: на цинке — отрицательный заряд, на диоксиде марганца — положительный (в готовом элементе цинковый электрод отмечен знаком «-», угольный — знаком «+»). Электроны не могут двигаться от цинка к марганцу через раствор, но их поток обнаруживается в виде электрического тока, как только цинк и графит соединяют внешним металлическим проводником. В гальваническом элементе началась окислительно-восстановительная реакция. По мере удаления электронов атомы цинка переходят в раствор в виде ионов и с молекулами аммиака образуют комплексные ионы:

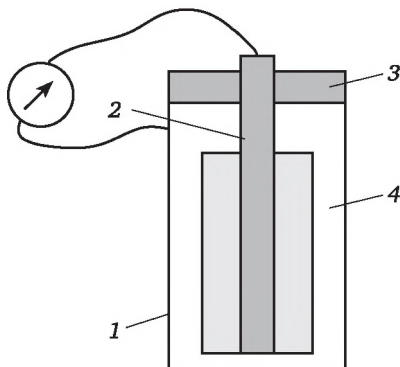
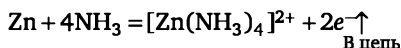
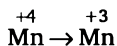


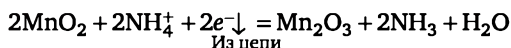
Рис. 3.3. Схема гальванического элемента:

- 1 — цинковый стакан; 2 — графитовый стержень, покрытый смесью угля и оксида марганца(IV); 3 — битум, обеспечивающий герметичность системы; 4 — водный раствор аммиака и хлорида аммония, содержащий крахмал

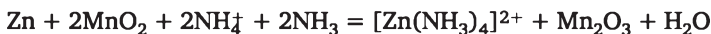
Атомы марганца в диоксиде, принимая по одному электрону, меняют степень окисления:



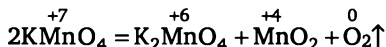
при этом лишний атом кислорода O^{2-} переходит в раствор, соединяясь там с ионами водорода от аммония:



Складывая две реакции, протекающие на электродах, получаем суммарное уравнение химической реакции в гальваническом элементе:



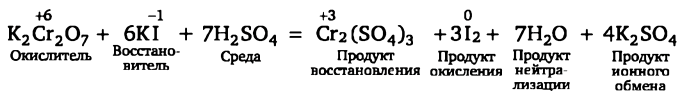
Атомы, принимающие и отдающие электроны, могут находиться в составе одного вещества. В этом случае протекает внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция, которая является также реакцией разложения. При нагревании черно-фиолетовых кристаллов перманганата калия выделяется кислород и остается смесь двух твердых веществ — манганата калия и оксида марганца(IV):



Кроме окислителя и восстановителя в окислительно-восстановительной реакции участвуют и некоторые дополнительные вещества, которые создают благоприятную для реакции среду: кислота, щелочь, растворитель. Реакции оказываются зависящими от среды. Составление уравнений реакций при этом усложняется.

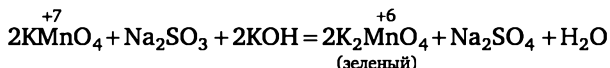
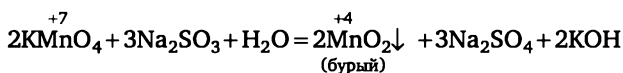
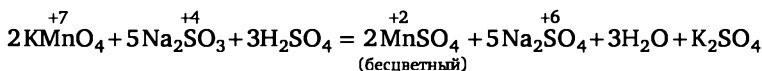
Пример 3.15

К бесцветному раствору иодида калия постепенно добавляют оранжевый раствор дихромата калия. К полученной смеси добавляют серную кислоту. Окраска раствора тотчас изменяется на красно-коричневую, что указывает на выделение иода:



Эта реакция не протекает в нейтральной среде, но осуществляется в кислой. Дихромат калия как окислитель наиболее сильно действует в кислой среде.

Одним из наиболее часто применяемых окислителей является перманганат калия. В кислой, нейтральной и щелочной среде он восстанавливается до разных продуктов. При добавлении розово-фиолетового раствора KMnO_4 к бесцветному раствору сульфита натрия с определенной средой окраска будет изменяться по-разному (рис. 3.4):



При изменении среды может наблюдаться и другое явление — меняется направление реакции. Газообразный хлор поглощается горячим раствором щелочи. При этом хлор диспропорционирует — атомы хлора и принимают, и отдают электроны:

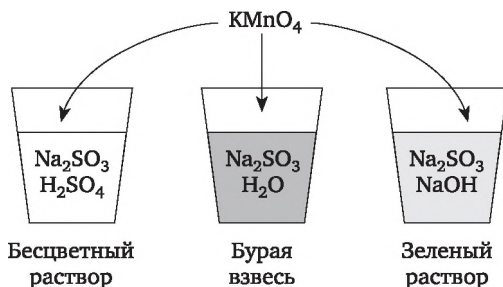
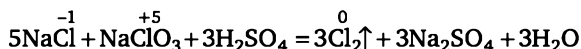


Рис. 3.4. Изменение окраски при реакциях окисления с участием перманганата калия в разных средах

Диспропорционирование — окислительно-восстановительная реакция, в которой атомы одного элемента переходят как в более низкую, так и более высокую степень окисления.

Однако в присутствии серной кислоты идет реакция, обратная диспропорционированию:



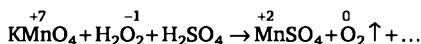
Определение стехиометрических коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций основано на равенстве числа отданных и принятых электронов, иначе говоря, на сохранении электрических зарядов. В каждом случае следует также понять роль отдельных веществ в реакции — окислитель, восстановитель и т. д. (это показано в примере 3.15). Составляя уравнение, можно пользоваться специальной системой записи, а при наличии достаточного навыка — считать электроны в уме.

Пример 3.16

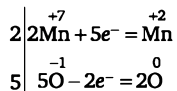
Составьте уравнение реакции



Определим и напомним степени окисления над теми атомами, которые их меняют:



Потерю и получение электронов можно записать в виде так называемого уравнения электронного баланса:



Берем два атома кислорода, так как в молекуле перекиси водорода H_2O_2 их два.

Множители, записанные слева, уравнивают число принятых и отданных электронов. Запишем реакцию с коэффициентами у «главных» веществ (окислитель, восстановитель, продукт восстановления, продукт окисления), также добавим воду, которая получается как продукт нейтрализации, и сульфат калия. Последнее вещество — продукт ионного обмена, образованный ионами, не участвующими в реакции, но имеющимися в исходных веществах:

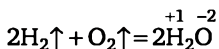


Коэффициент при серной кислоте определим по числу ионов SO_4^{2-} в солях справа. Коэффициент при молекуле воды определяется общим числом атомов водорода в перекиси водорода и серной кислоте:



Окислительно-восстановительная реакция идет самопроизвольно от более сильных окислителя и восстановителя как исходных веществ, к более слабым окислителю и восстановителю — продуктам реакции. Сильными окислителями, часто применяемыми на практике, являются галогены (особенно фтор, хлор и бром), кислородные кислоты и соли с элементами в высоких степенях окисления (+5 и более), перекись водорода. Сильные восстановители — это водород, водородные соединения некоторых неметаллов, металлы, соли некоторых металлов в низких степенях окисления, органические соединения.

Иногда требуется провести обратную окислительно-восстановительную реакцию, которая не идет самопроизвольно. Известно, что в реакции горения водорода последний отдает электроны, а кислород принимает:



Образовавшуюся воду можно разложить на простые вещества, только применяя электролиз и затрачивая электрическую работу:



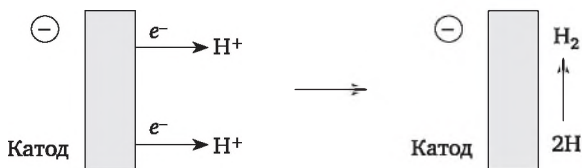
Это окислительно-восстановительная реакция, не протекающая самопроизвольно. Необходим принудительный отрыв электронов от кислорода для передачи их водороду. Это и достигается электролизом.

Электролизом называют проведение несамопроизвольной окислительно-восстановительной реакции под действием электрического тока.

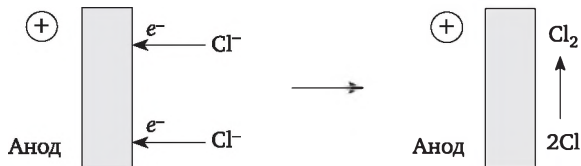
Устройство для электролиза называют *электролизером*, или *электролизной ячейкой* (в зависимости от размера). Это емкость с раствором или расплавом электролита с опущенными в него электродами из металла или графита. Одним из электродов может служить металлический материал емкости. К электродам прикладывают разность потенциалов от внешнего источника постоянного тока.

Отрицательный электрод — *катод* — отдает электроны частицам вещества в электролите и восстанавливает их. Положительный электрод — *анод* — отбирает электроны у частиц в электролите, окисляя их. Процесс электролиза идет только при достаточной разности потенциалов между электродами, обеспечивающей затрату необходимой работы.

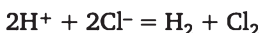
Рассмотрим электролиз хлороводорода в водном растворе. Ионы водорода H^+ движутся к катоду и получают от него электроны. Атомы водорода соединяются в молекулы, и из электролита вблизи катода выделяется газообразный водород:



Ионы хлора движутся к аноду и отдают электроны. Атомы хлора тоже соединяются в молекулы, и выделяется газообразный хлор:



Суммарная реакция в электролизере описывается уравнением



Газы, выделяющиеся при электролизе на аноде и катоде, не должны смешиваться, так как между ними возможна самопроизвольная химическая реакция. Замкнутое пространство над анодом и катодом разделяют перегородкой, а газообразные вещества перекачивают в баллоны (рис. 3.5).

Электролиз применяют для получения многотоннажных химических продуктов, очистки металлов, нанесения защитных покрытий.

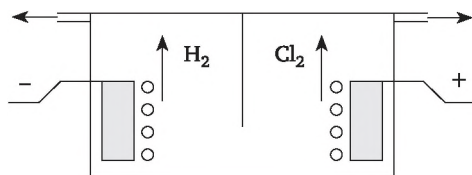
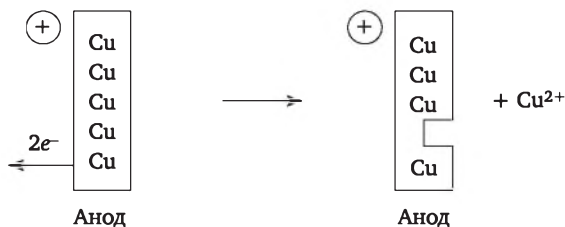
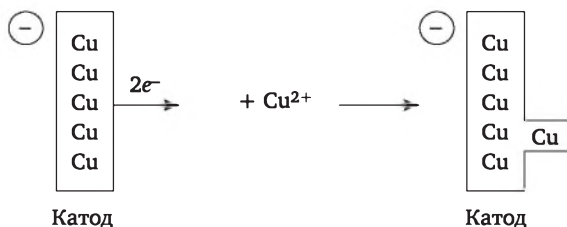


Рис. 3.5. Схема электролизера

Рассмотрим процесс очистки меди электролизом. В этом случае в реакции электролиза участвует материал анода. Катодом служит тонкая пластина чистого металла, анодом — слиток черновой (неочищенной) меди. На аноде атомы меди теряют электроны и переходят в раствор:



В электролите ионы меди движутся к катоду, получают от него электроны и осаждаются на поверхности в виде чистого металла:



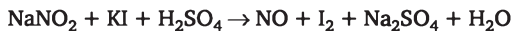
Анод постепенно растворяется, а на катоде выделяется чистая медь. Некоторые примеси осаждаются на дно электролизера, некоторые — остаются в электролите. На аноде и катоде идут противоположные процессы с участием одного и того же элемента, в результате суммарная реакция при очистке металла электролизом отсутствует.

Вопросы и задания

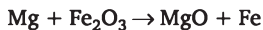
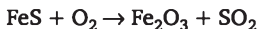
1. Рассчитайте степени окисления атомов в соединениях CaS , FeCl_2 , FeS_2 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2O_2 , KHSO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, CH_3COOH , CaC_2O_4 , KBrO_3 , CaHPO_4 , POCl_3 , CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 .
2. К какому типу (окислительно-восстановительная или кислотно-основная) относится реакция



3. Укажите роль каждого вещества в следующих реакциях:



4. Составьте уравнения реакций:



5. Докажите, что химические реакции между простыми веществами являются окислительно-восстановительными.

Глава 4

РАСТВОРЫ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- механизм процесса электролитической диссоциации;
- условия протекания реакций ионного обмена до конца;
- механизм гидролиза солей;

уметь

- составлять уравнения реакций ионного обмена;
 - определять среду раствора с помощью кислотно-основного индикатора;
 - составлять полные и сокращенные уравнения реакций гидролиза солей;
 - проводить расчеты при приготовлении раствора заданной концентрации.
-

4.1. Роль растворов в природе и технике

Все мы видели растворы, готовили и использовали их. На вопрос, что вам представляется при слове «раствор», обычно отвечают так: «Это прозрачная жидкость, содержащая кроме воды еще какие-то вещества». Это правильная точка зрения, но на самом деле понятие «раствор» значительно шире. Имеются и твердые растворы (сплавы), и неводные растворы (спиртовой раствор иода). Раствор в химии — это прежде всего самая обычная среда для проведения химических реакций.

Прежде чем приступить к более подробному изучению растворов, рассмотрим понятие «система», которое облегчает постановку и рассмотрение разнообразных химических вопросов.

Система — это любой объект, имеющий реальные или условные границы.

Вода или раствор в колбе, кристаллы вещества, смесь порошков, содержимое аэрозольного баллончика, батон хлеба, огурец — все эти объекты можно рассматривать в качестве систем. В химии не считают системами отдельные частицы вещества, так как они не подчиняются законам и правилам химии, которые всегда относятся к объектам, состоящим из большого числа структурных единиц.

В химии различают гомогенные и гетерогенные системы. В любой части *гомогенной системы* состав и свойства одинаковы. В *гетероген-*

ной системе имеются части (фазы) с разным составом и (или) свойствами.

Пример 4.1

К какому виду систем относится смесь раствора хлорида натрия и кусочков льда?

Раствор и лед в отдельности представляют собой гомогенные системы. Но вместе они образуют гетерогенную систему, так как лед и раствор имеют разные состав и свойства.

Раствор — это жидкая или твердая гомогенная система, состав которой можно непрерывно (без скачков) изменять в определенном интервале.

Переменность состава раствора означает, что данная система образована не менее чем двумя веществами. Одно из них обычно играет роль среды, в которой распределены частицы других веществ; это вещество называют *растворителем*. Остальные — растворенные вещества, более или менее сильно взаимодействующие с растворителем. Газовые смеси не называют растворами, так как в них отсутствует существенное взаимодействие между частицами, а средой является не растворитель, а окружающее частицу пустое пространство (расстояние между частицами газа существенно превышает размеры самих частиц).

Однородность растворов является результатом дробления растворенных веществ до отдельных структурных единиц (молекул, атомов, ионов). Только такие системы относят к истинным растворам. Если какие-либо вещества раздроблены или размолоты до песчинок, порошка, мелких капелек и распределены в жидкости, то это коллоидный раствор (суспензия, эмульсия) — не настоящий раствор, так как такие системы негомогенны. Они тоже имеют разнообразное практическое применение. Смесь цемента, песка и воды в строительном деле называют раствором. Но с точки зрения химии эта каша не раствор, а суспензия.

Широкое практическое применение растворов объясняется несколькими факторами.

1. В жидких растворах химические реакции протекают в объеме, поэтому все имеющееся вещество доступно для химического превращения без дополнительного воздействия на систему. Частицы веществ довольно свободно двигаются, сталкиваются и достаточно быстро подвергаются химическому превращению. Для сравнения представим себе, как идет химическая реакция в смеси твердых веществ. Их частицы закреплены в кристаллической структуре. Кристаллы соприкасаются в отдельных точках, в которых только и возможно взаимодействие частиц. Частицы, находящиеся в объеме кристалла (не на поверхности), участвовать в реакции не могут. Для ускорения реакции кристаллы перетирают в ступке, прессуют, но и при этом полнота протекания

реакции достигается далеко не сразу. Некоторые лекарства выпускают в виде больших таблеток. Такая таблетка в стакане с водой начинает выделять газ. Очевидно, что твердые вещества в таблетке не реагируют между собой, а растворяясь, начали реагировать.

Бывает и так, что твердые вещества реагируют со взрывом. Выделение энергии, начавшееся в результате превращения отдельных частиц, расшатывает структуру вещества и реакция лавинообразно ускоряется. Такие неприятности редко происходят в растворах, особенно в водных. Выделяющаяся энергия аккумулируется большой массой растворителя, и опасного разогревания системы не происходит.

Таким образом, растворы чрезвычайно важны как среда для проведения химических реакций. Можно также сказать, что растворы по своей природе подвижны. Именно такие системы пригодны в качестве внутренней среды живых организмов, так как жизнедеятельность основана на постоянном осуществлении множества химических превращений.

2. Растворы имеют собственные физические свойства, отличные от свойств индивидуальных веществ. Вода замерзает при температуре 0°C , увеличивая свой объем. На морозе ее нельзя применять для охлаждения автомобильного двигателя. Вместо воды используют антифриз — водный раствор этиленгликоля $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, замерзающий при температуре -40°C , а при повышенном содержании этиленгликоля — даже при -65°C . Металлические сплавы также дают множество примеров изменения свойств растворов (сплавы — это твердые растворы) по сравнению с индивидуальными металлами.

3. Применяя вещество в растворенном виде, можно изменять силу его действия или активность. В домашних условиях нередко для лечения применяют раствор перманганата калия (марганцовки) KMnO_4 . Ярко-розовый раствор можно использовать только наружно, а бледно-розовый, т. е. более разбавленный раствор, не опасен и для промывания желудка. Темно-фиолетовые растворы перманганата калия в медицинских целях не используют, так как они вызывают сильные ожоги слизистых оболочек и кожи. Очевидно, что окраска, а также сила воздействия перманганата калия зависят от концентрации приготовленного раствора. Точно так же и в других случаях применение вещества в растворе позволяет контролировать его действие с целью получения наибольшего полезного эффекта и снижения токсического или разрушающего результата. Это делает растворы особенно ценными для использования как в прикладных областях, так и в самой химии.

Следует обратить внимание, что перечисленные положения, характеризующие свойства растворов, относятся главным образом к жидким растворам, и лишь второй пункт и отчасти третий — к твердым растворам.

Вопросы и задания

1. Какие системы называют растворами?
2. Чем объяснить широкое применение растворов на практике?
3. Можно ли считать раствором кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?
4. Является ли раствором воздух?

4.2. Концентрация растворов

Свойства растворов зависят не только от природы растворенного вещества и растворителя, но и от относительного содержания веществ, т. е. концентрации.

Концентрация — это относительное содержание растворенного вещества.

Применяют разные виды количественного выражения концентрации.

Массовая доля вещества (ω) в растворе — это отношение массы данного вещества к массе всего раствора:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_p}, \quad (4.1)$$

где ω_1 — массовая доля растворенного вещества; m_1 — масса растворенного вещества; m_p — масса раствора.

Масса раствора складывается из массы растворенного вещества и массы растворителя (m_2): $m_p = m_1 + m_2$. Тогда формулу (4.1) можно записать в виде

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2}.$$

Если раствор содержит несколько растворенных веществ, то масса раствора будет складываться из массы всех растворенных веществ и массы растворителя.

Массовая доля всегда меньше единицы; очевидно, что сумма массовых долей всех компонентов системы (раствора) равна единице:

$$\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \dots = 1.$$

Удобно массовую долю выражать в процентах:

$$\omega_1 = \frac{m_1}{m_p} 100 \%. \quad (4.2)$$

Пример 4.2

Приготовили раствор из 19 г хлорида натрия и 81 г воды. Найдите массовые доли веществ в растворе.

Пусть NaCl — вещество 1, вода — вещество 2, тогда по формуле (4.1) находим

$$\omega_1 = \frac{19 \text{ г}}{19 \text{ г} + 81 \text{ г}} = 0,19; \quad \omega_2 = \frac{81 \text{ г}}{19 \text{ г} + 81 \text{ г}} = 0,81.$$

Соли и другие вещества можно растворять в воде как в безводном состоянии, так и в виде кристаллогидратов. Однако массовую долю всегда рассчитывают по содержанию безводного вещества.

Пример 4.3

В воде массой 81 г растворили 19 г декагидрата сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте массовую долю соли в растворе.

При растворении кристаллогидрата в раствор дополнительно вносится вода. Рассчитаем массу безводного вещества, условно полагая, что кристаллогидрат теряет воду:

$$\begin{array}{rcccl} \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} & = & \text{Na}_2\text{SO}_4 & + & 10\text{H}_2\text{O} \\ M, \text{ г/моль} & & 322 & & 142 \\ m, \text{ г/моль} & & 19 & & \underline{8,38} \\ & & \downarrow & & \uparrow \\ n, \text{ моль} & & 0,059 & \rightarrow & 0,059 \end{array}$$

Массу раствора находим как сумму масс кристаллогидрата и воды, так как они полностью пошли на образование раствора. По формуле (4.1) получим

$$\omega_1 = \frac{8,38 \text{ г}}{19 \text{ г} + 81 \text{ г}} = 0,0838 \text{ (8,38 \%)}.$$

Рассмотрим примеры расчета массы растворенного вещества.

Пример 4.4

Найдите массу карбоната натрия в растворе объемом 200 мл с массовой долей соли 14 %. Плотность раствора 1,146 г/мл.

Из формулы (4.1) выражаем массу растворенного вещества:

$$m_1 = m_p \omega_1. \quad (4.3)$$

Если массовая доля ω_1 выражена в процентах, формула для расчета массы растворенного вещества будет иметь вид

$$m_1 = m_p \frac{\omega_1}{100 \%}. \quad (4.4)$$

Массу раствора рассчитываем по данным условия:

$$m_p = V\rho = 200 \text{ мл} \cdot 1,146 \text{ г/мл} = 229,2 \text{ г}.$$

По формуле (4.4) находим

$$m_1 = 229,2 \cdot \frac{14}{100} = 32,1 \text{ г}.$$

Таким образом, масса карбоната натрия в растворе 32,1 г.

Пример 4.5

Сколько граммов сахара следует добавить к 180 г раствора с массовой долей 15 %, чтобы массовая доля сахара увеличилась до 25 %?

При добавлении вещества, уже имеющегося в растворе, увеличивается как масса вещества, так и масса раствора. Сначала рассчитаем массу сахара в растворе, по формуле (4.4) находим

$$m_1 = 180 \cdot \frac{15\%}{100\%} = 27 \text{ г.}$$

Далее вычисляем массу сахара, который нужно добавить:

$$\frac{27 \text{ г} + m}{180 \text{ г} + m} 100\% = 25\% \Rightarrow m = 24 \text{ г.}$$

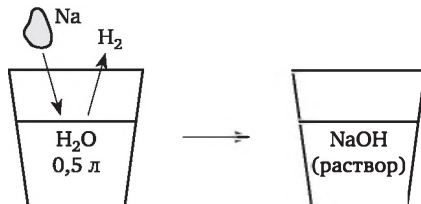
Таким образом, следует добавить 24 г сахара.

При внесении вещества в растворитель может происходить химическая реакция; в результате получается раствор нового вещества.

Пример 4.6

Сколько граммов натрия следует растворить в 0,5 л воды, чтобы получить 20%-ный раствор гидроксида натрия?

Натрий реагирует с водой, образуя гидроксид натрия и водород.



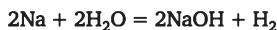
Плотность воды 1 г/мл, значит, масса воды составит 500 г. Тогда масса раствора будет равна

$$m_p = 500 \text{ г} + m(\text{Na}) - m(\text{H}_2).$$

Согласно формуле (4.2) получим

$$\frac{m(\text{NaOH})}{m_p} = \frac{m(\text{NaOH})}{500 \text{ г} + m(\text{Na}) - m(\text{H}_2)} 100\% = 20\%.$$

В этом уравнении три неизвестные величины: $m(\text{NaOH})$, $m(\text{Na})$, $m(\text{H}_2)$; они связаны между собой уравнением химической реакции



Решение задачи будем проводить по приведенной ниже схеме, используя следующие обозначения: n_0 — число молей исходного реагента (натрия); n_k — число молей конечных продуктов (гидроксида натрия и водорода):

	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$		
M , г/моль	23	40	2
n_0 , моль	x	0	0
n_k , моль	0	x	$x/2$
m , г	$x \cdot 23$	$x \cdot 40$	$x/2 \cdot 2$

Подставляем массы компонентов, выраженные через неизвестное x , в полученное уравнение:

$$\frac{x \cdot 40}{500 \text{ г} + x \cdot 23 - x} 100\% = 20\%; \quad x = 2,81 \text{ моль.}$$

Находим массу натрия: $2,81 \text{ моль} \cdot 23 \text{ г/моль} = 64,6 \text{ г}$.

В химии не менее широко, чем массовая доля, используется и другой способ выражения концентрации — молярная концентрация.

Молярная концентрация (C) — это отношение количества вещества в растворе к объему раствора:

$$C(X) = \frac{n(X)}{V}, \quad (4.5)$$

где n — количество вещества, моль; V — объем раствора, л.

Размерность молярной концентрации — [моль/л].

Молярная концентрация численно равна количеству растворенного вещества в 1 л раствора. Применение молярной концентрации для расчетов в химии очень удобно, так как непосредственно вычисляется количество вещества в данном объеме раствора:

$$n(X) = C(X) \cdot V. \quad (4.6)$$

Пример 4.7

Сколько граммов соды Na_2CO_3 необходимо для нейтрализации разлившейся серной кислоты объемом 0,5 л концентрацией 6 моль/л? Соду следует взять с избытком 50 % от стехиометрического количества.

Напишем уравнение реакции



$M = 106 \text{ г/моль}$

Известно, что

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Согласно стехиометрии реакции: $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$.

Тогда с учетом уравнения (4.6) получим

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} &= C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V \Rightarrow m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \\ &= 6 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} \cdot 106 \text{ г/моль} = 318 \text{ г}. \end{aligned}$$

Поскольку требуется 50%-ный избыток, масса соды составит:

$$m'(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 318 \text{ г} \cdot 1,5 = 477 \text{ г} = 480 \text{ г}.$$

Таким образом, для нейтрализации потребуется примерно 480 г соды.

Концентрацию одного и того же раствора можно выразить разными способами. Поэтому часто возникает необходимость перехода от одного способа к другому.

Пример 4.8

Рассчитайте молярную концентрацию раствора карбоната натрия с массовой долей 14% (см. пример 4.4).

Для расчета молярной концентрации по формуле (4.5) нужно знать количество вещества и объем раствора. Для простоты расчетов примем $V = 1 \text{ л}$ (1000 мл). Количество вещества вычисляем по формуле $n = m / M$. Для расчета нужно знать молярную массу соды:

$$m'(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ г/моль}.$$

Массу вещества в растворе находим по формуле (4.4) с учетом того, что масса раствора равна

$$m_p = V\rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,146 \text{ г/мл} = 1146 \text{ г};$$

плотность раствора $\rho = 1,146 \text{ г/мл}$ дана в примере 4.4.

Далее последовательно проводим расчеты:

$$m = 1146 \text{ г} \cdot \frac{14\%}{100\%} = 160,44 \text{ г};$$

$$n = \frac{160,44 \text{ г}}{106 \text{ г/моль}} = 1,51 \text{ моль};$$

$$C = \frac{1,51 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 1,51 \text{ моль/л}.$$

Значит, молярная концентрация раствора $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,51 \text{ моль/л}$.

С помощью примера 4.8 можно вывести общие формулы для пересчета массовых долей в молярную концентрацию:

$$C = \frac{1000\omega\rho}{M} \quad (4.7)$$

и массовых процентов в молярную концентрацию:

$$C = \frac{10\omega\rho}{M}. \quad (4.8)$$

В заключение рассмотрим примеры расчета растворов с заданной молярной концентрацией.

Пример 4.9

Как приготовить 2 л раствора хлорида натрия концентрацией $C(\text{NaCl}) = 0,155 \text{ моль/л}$?

Рассчитаем массу NaCl, необходимого для приготовления раствора:

$$m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}).$$

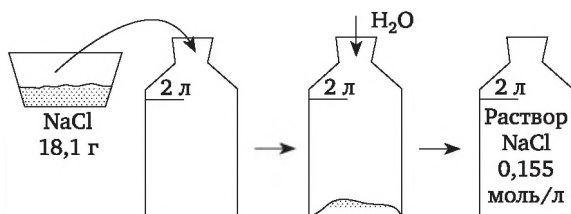
Для этого нужно знать число молей NaCl; эту величину определяем по формуле (4.6):

$$n(\text{NaCl}) = 0,155 \text{ моль/л} \cdot 2 \text{ л} = 0,310 \text{ моль}.$$

Далее находим:

$$m(\text{NaCl}) = 0,310 \text{ моль} \cdot 58,5 \text{ г/моль} = 18,1 \text{ г}.$$

Навеску хлорида натрия 18,1 г отмеряют с помощью весов; дальнейшие операции проводят по схеме:



Пример 4.10

Как приготовить 0,5 л раствора соляной кислоты концентрацией $C(\text{HCl}) = 0,10 \text{ моль/л}$, имея соляную кислоту с массовой долей 20% (плотность 1,10 г/мл)?

Вычисляем молярную концентрацию исходной 20%-ной соляной кислоты по формуле (4.8):

$$C = \frac{10 \cdot 20 \cdot 1,1}{36,5} = 6,03 \text{ моль/л}.$$

Концентрация этого раствора оказалась больше заданной, поэтому раствор следует разбавить водой.

Найдем количество вещества HCl в растворе, который будет приготовлен:

$$m = CV = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,5 \text{ л} = 0,05 \text{ моль}.$$

Определяем массу HCl:

$$m = nM = 0,05 \text{ моль} \cdot 36,5 \text{ г/моль} = 1,825 \text{ г}.$$

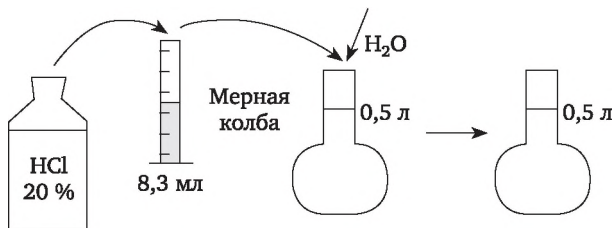
Рассчитаем массу исходного раствора, в котором содержится 1,825 г HCl:

$$m_p = m(\text{HCl}) \frac{100\%}{\omega} = 1,825 \text{ г} \cdot \frac{100\%}{20\%} = 9,125 \text{ г}.$$

Найдем объем 20%-ного раствора HCl, который требуется взять для разбавления:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{9,125 \text{ г}}{1,1 \text{ г/мл}} = 8,3 \text{ мл}.$$

Рассчитанный объем 8,3 мл берут мерным цилиндром и разбавляют водой до 500 мл по схеме:



Вопросы и задания

1. Как рассчитывают молярную концентрацию?
2. В чем отличие молярной концентрации от массовой доли?
3. В 1 л раствора содержится 20 г хлорида калия и 20 г хлорида магния. Молярная концентрация какой соли больше?
4. В 500 г воды растворили 1 моль хлорида натрия и 1 моль хлорида кальция. Массовая доля какой соли больше?
5. Массовые доли хлорида натрия и воды, найденные в примере 4.2, выразите в процентах. С какими величинами численно совпали полученные значения массовой концентрации NaCl и H₂O, выраженные в процентах; почему это произошло? Сформулируйте правило.
5. Как рассчитывают массовую долю растворенного вещества?
6. В каких единицах выражают массовую долю?

4.3. Растворители и растворимость

Среди веществ, образующих жидкий раствор, обычно не представляет труда указать *растворитель*. Во-первых, растворитель является средой по отношению к растворенным веществам. Следовательно, молекул растворителя в некотором объеме раствора должно быть больше, чем молекул или других структурных единиц растворенных веществ. Во-вторых, растворитель, рассматриваемый как среда, определяет агрегатное состояние раствора: если раствор жидкий, это значит, что сама среда жидкая. Растворяя в воде различные твердые вещества, например соли, считают само собой разумеющимся, что получают водные растворы солей, а не солевые растворы воды.

Из жидких растворителей наиболее широко применяется вода. Она хорошо растворяет большинство кислот, многие основания, соли, некоторые типы органических веществ. Молекулы воды полярны и наиболее сильно взаимодействуют с другими полярными молекулами и ионами. Поэтому наиболее хорошо растворяются в воде полярные и ионные вещества. Неполярные молекулы препятствовали бы образованию связей между самими молекулами воды. Они выталкиваются из воды, и соответствующие вещества в воде растворяются плохо.

Водные растворы очень широко распространены в природе. Можно сказать и так: в природе вообще нет воды, а есть только водные рас-

творы. Вода как растворитель служит основой всех жидких сред организмов — цитозолей, крови, межклеточных жидкостей. Для многих типов растений и животных природная вода (водные растворы!) является средой обитания.

Частицы вещества в водных растворах не только распределены среди молекул воды, но и образуют с ней более или менее прочные соединения. Выделение кристаллогидратов из растворов означает, что и в самих растворах вещества соединены с водой. Безводный сульфат меди CuSO_4 представляет собой белый порошок, а кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — синие кристаллы. Такого же цвета и раствор сульфата меди. Отсюда ясно, что в растворе эта соль соединена с водой. Этот вывод относится и к другим солям.

Кроме воды широко применяют и другие растворители. Характерно, что при обычных условиях из неорганических жидкостей только вода устойчива и не опасна в обращении. Остальные используемые растворители — это органические жидкости: углеводороды (гексан C_6H_{14} , бензол C_6H_6 и др.), галогенированные углеводороды (дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$), спирты (метанол CH_3OH , этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ацетон CH_3COCH_3 . Специфический запах многих красок и лаков доказывает, что они приготовлены в органических растворителях. Необходимость применения разнообразных растворителей связана с растворимостью веществ.

Растворимость — это способность данного вещества растворяться в данном растворителе.

Вещество, не растворимое в воде, может оказаться растворимым в каких-либо других жидкостях. Бывает, что человек сталкивается с досадным фактом: на одежде появилось жирное пятно. Оно не выводится при протирании водой. Но ватный тампон, смоченный бензином, вбирает это пятно, так как бензин растворяет жиры. Чаще в быту используют не индивидуальные вещества, а смешанные растворители, выпускаемые промышленностью и предназначенные для определенных целей.

Явление растворимости очень сложное, трудно поддается прогнозу. Нередко используют старое правило: *подобное растворяется в подобном*.

В воде растворяются преимущественно другие кислородсодержащие вещества, а также бинарные соли. В органических жидкостях растворяются органические вещества. Среди них можно особо отметить спирты, содержащие углеводородный радикал и группу OH . Из-за наличия гидроксогруппы спирты хорошо растворяются в воде.

Для количественной характеристики растворимости используют понятия *ненасыщенные* и *насыщенные* растворы.

В ненасыщенном растворе возможно растворение дополнительного количества этого же вещества. Порция сахара, внесенная в стакан с водой или чаем, начинает растворяться и образует ненасыщенный

раствор, концентрация которого увеличивается, пока не растворится весь сахар. Можно добавить еще несколько порций сахара, и он тоже растворится.

Менее растворима пищевая соль. Если взять 200 г 20%-ного раствора хлорида натрия и внести в него еще 20 г этой соли, то через некоторое время останется небольшое количество осадка — 2,4 г, который уже не растворяется. Образовался раствор с максимальной концентрацией данного вещества, и растворение прекратилось. Этот раствор называется насыщенным. Можно провести дополнительный опыт: к полученному раствору добавить еще 10 г (или любое другое количество) хлорида натрия. Масса осадка увеличится, но концентрация раствора не изменится. Растворение не происходит. Масса растворившегося вещества не зависит от массы имеющегося осадка. Это важное свойство насыщенных растворов. По концентрации таких растворов можно судить о растворимости веществ.

Количественной мерой растворимости служит концентрация насыщенного раствора.

Растворимость чаще всего выражают через *коэффициент растворимости* (K_s) — это масса вещества, образующего насыщенный раствор в 100 г воды или другого растворителя. Так, растворимость хлорида натрия при температуре 20 °C составляет 36,0. Значения коэффициентов растворимости приводятся в справочных таблицах.

Пример 4.11

Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в насыщенном растворе при температуре 20 °C.

Растворимость NaCl при температуре 20 °C составляет 36,0 г в 100 г воды, тогда масса раствора будет равна

$$m_p = 100 \text{ г} + 36 \text{ г} = 136 \text{ г};$$

по формуле (4.1) находим

$$\omega = \frac{36 \text{ г}}{136 \text{ г}} = 0,265 (26,5 \%).$$

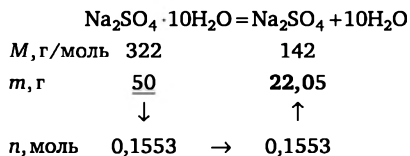
Пример 4.12

Сколько миллилитров воды следует взять для растворения 50 г декагидрата сульфата натрия, чтобы получить насыщенный при температуре 20 °C раствор? Коэффициент растворимости 19,4.

Кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ уже содержит воду, которая тоже будет участвовать в образовании раствора. Поэтому массу добавляемой воды следует вычислить из уравнения

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{19,4 \text{ г}}{19,4 \text{ г} + 100 \text{ г}}.$$

Справа в этом уравнении написано выражение для расчета массовой доли вещества в насыщенном растворе (см. пример 4.11). Незвестную массу безводной соли найдем так же, как в примере 4.3:



Подставляем массу Na_2SO_4 в уравнение и вычисляем массу воды:

$$\frac{22,05 \text{ г}}{m(\text{H}_2\text{O}) + 50 \text{ г}} = \frac{19,4 \text{ г}}{19,4 \text{ г} + 100 \text{ г}} \Rightarrow m(\text{H}_2\text{O}) = 85,7 \text{ г}.$$

Находим объем воды:

$$V = \frac{85,7 \text{ г}}{1 \text{ г/мл}} = 85,7 \text{ мл}.$$

Во многих случаях растворимость вещества достаточно охарактеризовать качественно: растворимо, мало растворимо, не растворимо.

- Вещество *растворимо*, если его содержание в насыщенном растворе превышает 1 г в 100 г воды ($K_s > 1$).
- Вещество *мало растворимо*, если его содержание в насыщенном растворе находится в пределах 0,01—1 г в 100 г воды ($0,01 < K_s < 1$).
- Вещество *не растворимо*, если его содержание в насыщенном растворе менее 0,01 г в 100 г воды ($K_s < 0,01$).

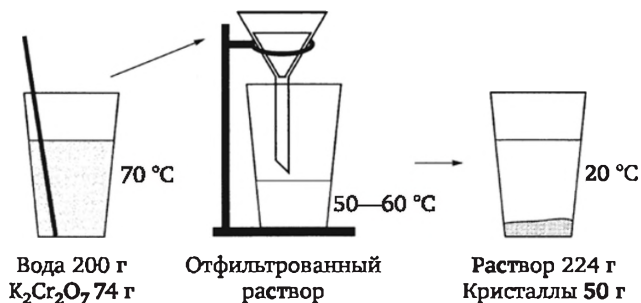
Растворимость веществ зависит от температуры. В справочных таблицах значения коэффициента растворимости приводят при разных температурах. У твердых (кристаллических) веществ чаще наблюдается увеличение растворимости при повышении температуры. Растворимость газов при повышении температуры всегда уменьшается. У жидкостей может наблюдаться как ограниченная взаимная растворимость, так и неограниченная смешиваемость. Серная кислота, уксусная кислота, этанол смешиваются с водой в любых соотношениях.

В процессе приготовления растворов можно наблюдать как разогревание (температура повышается), так и охлаждение (температура понижается). При растворении хлорида кальция CaCl_2 раствор становится горячим, а при растворении нитрата аммония NH_4NO_3 идет такое сильное охлаждение, что снаружи на стенках сосуда из воздуха конденсируется и замерзает вода.

Если приготовление раствора сопровождается понижением температуры (теплота поглощается), то растворимость вещества увеличивается при повышении температуры за счет внешнего воздействия (нагрева), и наоборот.

Есть еще одна разновидность — *пересыщенные* растворы. Обычно они образуются в процессе охлаждения растворов. При некоторой температуре ненасыщенный раствор становится насыщенным, но выделение кристаллов может задерживаться из-за отсутствия первичных центров кристаллизации. Поэтому дальнейшее охлаждение насыщенного раствора не сопровождается кристаллизацией, и раствор оказывается в неустойчивом пересыщенном состоянии. Внесение в него даже единственного кристалла растворенного вещества вызывает моментальное выделение в осадок всего избытка вещества. Очень хорошо растворяется и легко образует пересыщенный раствор соль ацетат натрия CH_3COONa . При нагревании можно приготовить 50%-ный раствор этой соли. При температуре ниже 55°C при осторожном охлаждении раствор становится пересыщенным. Такой раствор достаточно встряхнуть, и выделяющиеся кристаллы превращают его в густую кашку.

Растворение веществ при нагревании и последующая кристаллизация при охлаждении широко используются для очистки от примесей:



Фильтрованием горячего раствора его очищают от нерастворимых примесей. Остальные примеси распределяются между кристаллами и раствором, причем содержание их в кристаллах обычно уменьшается.

Вопросы и задания

1. Какое вещество называют растворителем?
2. Дайте определение понятия «растворимость».
3. Какой показатель является количественной характеристикой растворимости?
4. Исходя из состава спиртов можно ли сделать обоснованное предположение об их способности растворяться в углеводородах?
5. Сформулируйте определение понятий «ненасыщенный раствор», «насыщенный раствор».
6. В трех сосудах находятся ненасыщенный, насыщенный и пересыщенный растворы ацетата натрия. Как быстро определить, где какой раствор?
7. Коэффициент растворимости хлорида кальция при температуре 20°C составляет 74,5. Рассчитайте массовую долю соли в насыщенном растворе.
8. Сколько граммов хлорида аммония следует добавить к 170 г 12%-ного раствора, чтобы сделать его насыщенным при температуре 80°C ? Сколько граммов кристаллов выделится при охлаждении полученного раствора до 0°C ? Коэффициенты растворимости: при температуре 0°C — 33,0; 80°C — 65,6.

4.4. Ионные реакции в растворах электролитов

Растворы солей, кислот и оснований проводят электрический ток.

Растворы и расплавы, проводящие электрический ток, а также сами вещества, образующие их, называют **электролитами**.

Электрическая проводимость растворов известна с XVIII в., но долгое время никто не предполагал, что в растворах имеются свободные заряженные частицы. Теорию электролитической диссоциации веществ выдвинул и обосновал С. Аррениус (1887 г.). Большинство современных ему ученых сначала категорически отвергали существование свободных ионов. Интересно, что важнейшим аргументом, доказывающим наличие ионов в растворах, служит не сам факт электрической проводимости, а характер зависимости проводимости от концентрации электролита. Есть два типа электролитов — сильные и слабые. Удельная электрическая проводимость сильных электролитов возрастает пропорционально концентрации раствора, слабых электролитов — пропорционально квадратному корню из концентрации. Это означает смещение равновесия в направлении процесса объединения ионов в молекулы, и именно этим подтверждается наличие ионов.

Ионы в растворах электролитов относительно свободно движутся среди молекул растворителя и приобретают направленное движение в электрическом поле. Этим и объясняется электрическая проводимость. Ионы могут быть как одноатомными, так и многоатомными. Заряд иона создается избытком или недостатком электронов относительно суммарного заряда атомных ядер. Величина и знак заряда обозначаются верхним индексом справа от химической формулы: Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , CO_3^{2-} , NH_4^+ , CH_3COO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Положительно заряженный ион называют *катионом*, отрицательно заряженный ион — *анионом*.

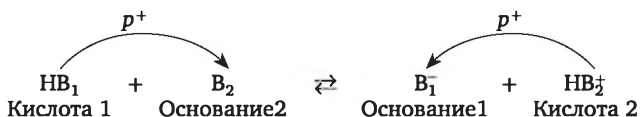
Одноатомные катионы являются производными атомов металлов. Есть и многоатомные катионы, например NH_4^+ — ион аммония, а также комплексные катионы. Большинство обычных анионов — это кислотные остатки. Анионы бинарных кислот и солей — одноатомные частицы. Названия их образуют от элемента с добавлением суффикса «-ид»: Cl^- — хлорид, S^{2-} — сульфид. Анионы кислородсодержащих, органических и комплексных кислот и солей представляют собой многоатомные частицы. Обычным суффиксом в их названиях служит «-ат»: SO_4^{2-} — сульфат, CH_3COO^- — ацетат. Если элемент в анионе кислородсодержащей кислоты находится не в высшей степени окисления, то применяют суффикс «-ит»; анион SO_3^{2-} (сера четырехвалентная) — сульфит.

Самые многочисленные электролиты — это соли. Они имеют ионные кристаллические структуры, т. е. действительно состоят из заряженных частиц — ионов, связанных силами электростатического притяжения. При растворении в воде ионы переходят из связанного

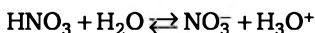
состояния в кристалле к свободному (в смысле возможности перемещения) в растворе. Поэтому кристаллы солей, как правило, электричество не проводят, а растворы солей — проводят.

Аналогичным образом построены и гидроксиды металлов, но только в их составе имеется особый анион OH^- , называемый гидроксидом. Основания — это вторая разновидность электролитов.

Третья разновидность электролитов — кислоты. В отличие от солей и гидроксидов металлов они имеют молекулярное строение, и было бы неправильно полагать, что кислота состоит из катионов водорода и анионов кислотного остатка. Свойства кислот как электролитов объясняются способностью частицы H^+ (иначе говоря, протона p^+) к переходу от молекулы кислоты к молекуле воды, в результате чего образуются ионы и возникает электрическая проводимость. Можно сказать, что в этом и заключается секрет поведения кислот: в отличие от других водородных соединений они могут отдавать в реакции переноса именно протон. При этом частица, присоединяющая протон, оказывается основанием. Остаток кислоты (анион) после потери протона — тоже основание, так как он может вернуть себе свой протон:

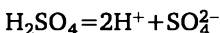
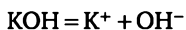


Для примера напомним реакцию переноса протона от азотной кислоты к воде:



Роль основания здесь играет вода. Ион H_3O^+ (обычно его обозначают просто H^+) называют *ионом гидроксония*. Его присутствием в растворах кислот объясняют проявляемые ими специфические свойства, в частности кислый вкус.

Ионы в растворах появляются в результате разных процессов: непосредственно при растворении солей, при переносе протона от кислоты к основанию, при диссоциации некоторых молекул на ионы. Все эти процессы традиционно называют *электролитической диссоциацией*. Независимо от истинного механизма образования ионов в различных растворах процесс принято записывать в виде *реакции диссоциации*:



Степень диссоциации (ионизации) α — это отношение числа структурных единиц вещества, образовавших ионы (N_d), к числу исходных структурных единиц (N_0):

$$\alpha = \frac{N_d}{N_0}. \quad (4.9)$$

Различают сильные и слабые электролиты. *Сильные электролиты* ионизируются практически полностью; можно считать (в первом приближении), что в их растворах отсутствует равновесие между молекулами и ионами, поэтому степень диссоциации $\alpha = 1$ (100 %) и мало зависит от концентрации. Большинство солей — это сильные электролиты (табл. 4.1). *Слабые электролиты* принципиально отличаются от сильных наличием в растворе равновесия между молекулами и ионами; их степень диссоциации менее единицы и изменяется обратно пропорционально $C^{1/2}$. Самые обычные слабые электролиты — слабые кислоты и основания.

Таблица 4.1

Примеры сильных и слабых электролитов

Класс соединений	Сильные электролиты	Слабые электролиты
Кислоты	HCl, HBr, HI, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , CF ₃ SO ₃ H	Слабые кислоты
Основания	Гидроксиды элементов групп IA (Li—Fr) и IIA (Ca—Ra)	Слабые основания
Соли	Практически все соли с однозарядными катионами	Галогениды некоторых металлов (Hg ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺); соли многоосновных органических кислот
Комплексные соединения	Комплексы, имеющие внешнюю сферу	Комплексы, не имеющие внешней сферы

Пример 4.13

Рассчитайте концентрации ионов в растворе хлорида кальция концентрацией 0,04 моль/л.

Хлорид кальция CaCl₂ — сильный электролит; степень диссоциации близка к 100 %. Поэтому согласно реакции диссоциации



концентрация $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,04$ моль/л, концентрация $C(\text{Cl}^-) = 2 \cdot 0,04 = 0,08$ моль/л.

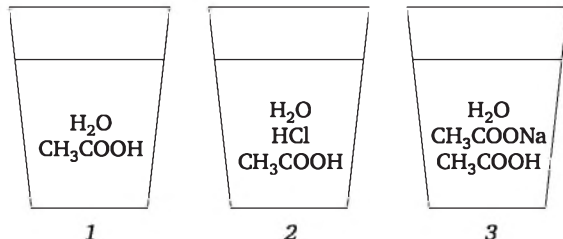
Как электролитическая диссоциация молекул, так и растворение ионных веществ требуют затраты энергии на увеличение расстояния между электрическими зарядами разного знака. Это процессы эндотермические, их осуществление возможно только при участии растворителя — среды, окружающей молекулы и ионы растворенных веществ.

Из всех растворителей вода в наибольшей мере способствует ионизации. Каждый ион в растворе окружен гидратной (водной) оболочкой, препятствующей соединению ионов в молекулы. Кроме того, вода в качестве среды с высокой диэлектрической постоянной уменьшает силу притяжения между противоположно заряженными ионами приблизительно в 80 раз.

Равновесие диссоциации слабых электролитов подчиняется закону действующих масс. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса диссоциации, и степень диссоциации увеличивается. При уменьшении концентрации электролита степень диссоциации также увеличивается, так как равновесие смещается в сторону образования большего числа частиц, являющихся в данном случае ионами. В этом отношении электролитическая диссоциация подобна газовой реакции, протекающей с увеличением числа частиц. Поэтому, сравнивая относительную силу разных слабых электролитов, следует брать растворы одинаковой концентрации. Равновесие диссоциации слабого электролита смещается в присутствии сильного электролита, один из ионов которого одинаков с ионом слабого электролита.

Пример 4.14

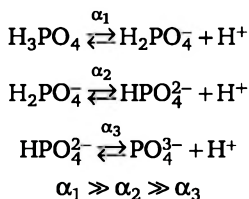
Пусть уксусная кислота растворена в воде и в растворах хлороводорода и ацетата натрия:



В каком растворе степень диссоциации уксусной кислоты наибольшая при прочих равных условиях?

Сильные электролиты HCl и CH_3COONa дают большое число ионов H^+ и CH_3COO^- , одинаковых (одноименных) с ионами уксусной кислоты. Поэтому в растворах 2 и 3 равновесие диссоциации уксусной кислоты смещено влево по сравнению с раствором 1, в котором степень диссоциации наибольшая.

Известно, что кислоты бывают одноосновные и многоосновные. Слабые многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. После диссоциации первого иона H^+ образуется анион кислой соли, который тоже диссоциирует, и т. д. На каждой следующей стадии степень диссоциации уменьшается, так как перенос протонов идет сначала от молекул, а потом от анионов с большим отрицательным зарядом:

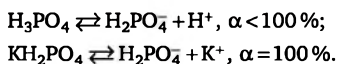


Наибольшее число ионов водорода образуется на первой стадии диссоциации кислоты; дополнительные ионы H^+ , появляющиеся на следующих стадиях, можно не учитывать.

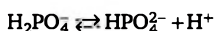
Пример 4.15

В каком растворе степень диссоциации H_2PO_4^- (α_2) больше при прочих равных условиях: в растворе фосфорной кислоты или в растворе дигидрофосфата калия?

Эти вещества по-разному диссоциируют на первой стадии:



Вторая стадия диссоциации одинаковая:



В растворе фосфорной кислоты ионы водорода, образовавшиеся на первой стадии диссоциации, смещают влево равновесие на второй стадии. Поэтому степень диссоциации H_2PO_4^- в растворе однозамещенной соли KH_2PO_4 больше, чем в растворе фосфорной кислоты.

Концентрация ионов водорода представляет собой важную характеристику любого раствора. Ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- присутствуют даже в воде вследствие ее ионизации:



Измерение электрической проводимости воды показало, что в воде $C(\text{H}^+) = C(\text{OH}^-) = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Эти концентрации соответствуют нейтральной водной среде. Показатель степени при числе 10, взятый без знака «минус», называют *водородным показателем* и обозначают pH.

В чистой воде и нейтральных водных растворах pH = 7.

Равновесие диссоциации воды смещается влево при растворении кислот и оснований. При растворении кислоты увеличивается концентрация ионов водорода и создается кислая среда, а показатель степени в численном выражении концентрации H^+ уменьшается по абсолютной величине, соответственно уменьшается и pH. Кислой среде в водных растворах соответствует pH < 7.

При растворении основания смещение равновесия диссоциации воды уменьшает концентрацию ионов водорода, причем показатель

степени увеличивается по абсолютной величине; это означает увеличение pH. Щелочной среде в водных растворах соответствует $\text{pH} > 7$.

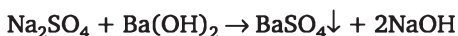
В растворах электролитов химические реакции идут с непосредственным участием ионов.

Химическая реакция называется **ионной**, если в элементарных превращениях участвуют ионы.

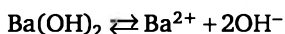
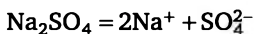
Для электролитов характерны реакции ионного обмена.

Возможность протекания реакций ионного обмена определяется образованием слабых электролитов, выделением твердых веществ в осадок или газообразных веществ в виде пузырьков газа.

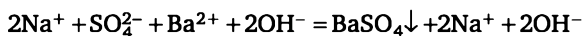
Обычное уравнение химической реакции, например:



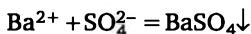
не отражает участия в ней ионов. В действительности, под формулами сильных электролитов в растворах подразумевают свободные ионы:



Эти ионы и участвуют в реакции

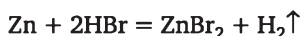
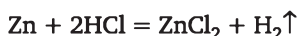


Такое уравнение реакции называют *полным ионным уравнением*. Ионы бария и сульфат-ионы перешли в связанное состояние, образовав осадок нерастворимой соли. Ионы натрия и гидроксил-ионы в реакции не участвуют и присутствуют в уравнении как слева, так и справа; их следует вычеркнуть, после чего получается *сокращенное ионное уравнение* реакции:

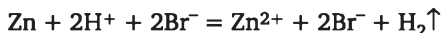
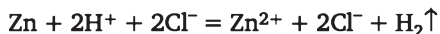


Сокращенное ионное уравнение реакции наиболее правильно отражает сущность происходящего процесса.

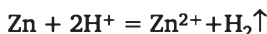
Рассмотрим ионную окислительно-восстановительную реакцию. Цинк с одинаковой скоростью (при прочих равных условиях) реагирует с сильными кислотами — хлороводородом и бромоводородом:



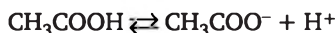
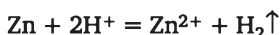
Природа кислотного остатка не влияет на скорость реакции. Обе кислоты в левой части уравнения и соли в правой части присутствуют в растворе только в виде ионов. Напишем реакции с учетом диссоциации веществ:



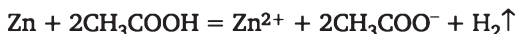
В левой и правой частях уравнения присутствуют не изменившиеся частицы Cl^- и Br^- , которые можно сократить, т. е. исключить из уравнений. После этого два разных уравнения переходят в одно:



Цинк реагирует и со слабой уксусной кислотой, но в десятки раз медленнее. Более 90 % уксусной кислоты находится в растворе в молекулярной форме. Атомы цинка реагируют с имеющимися ионами водорода, концентрация которых уменьшается. Это ведет к смещению равновесия диссоциации уксусной кислоты:



Умножая второе уравнение на коэффициент 2 и складывая эти взаимосвязанные уравнения, получаем суммарное уравнение реакции в ионной форме:



Оказалось, что слабый электролит в ионном уравнении реакции должен быть записан в молекулярной форме.

Твердые и газообразные вещества также могут реагировать с растворами электролитов. Рассмотрим, как записывают уравнения этих реакций в ионной форме.

Порошок не растворимого в воде карбоната кальция реагирует с соляной кислотой с выделением углекислого газа, в результате чего получается бесцветный раствор хлорида кальция:



В данном уравнении исходная соль — электролит, но в кристаллическом состоянии ионы связаны, поэтому нет смысла записывать формулу вещества в ионном виде. Углекислый газ не является электролитом, вода — слабый электролит. Эти два вещества тоже записывают в молекулярной форме. Веществами, распавшимися на ионы в этом растворе, оказались только соляная кислота и хлорид кальция:



Исключаем из уравнения не участвовавшие в реакции ионы хлора и записываем его в сокращенной форме:



Из рассмотренных примеров следуют правила написания ионных уравнений реакций.

1. В ионной форме записывают сильные электролиты, находящиеся в растворе. Неэлектролиты, слабые электролиты и сильные электролиты в виде кристаллических и газообразных веществ записывают в молекулярной форме.

2. Для получения ионного уравнения в сокращенной форме из левой и правой частей уравнения исключают одинаковые ионы, так как они не принимали участия в реакции.

3. В ионном уравнении суммарный заряд частиц в левой и правой частях должен быть одинаковым.

4. При написании ионных уравнений реакций следует руководствоваться списком сильных и слабых электролитов (см. табл. 4.1) и таблицей растворимости.

4.5. Гидролиз солей

Вода не только хорошо растворяет многие вещества, но и вступает с ними в химические реакции. К числу таких реакций относится гидролиз.

Гидролиз — это разложение веществ водой.

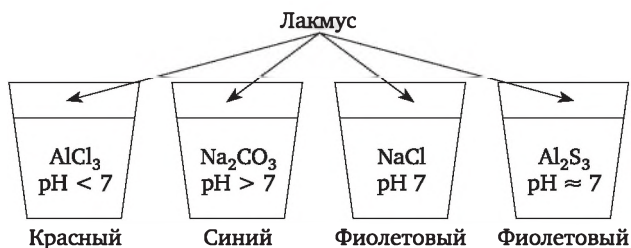
Реакции гидролиза имеют первостепенное значение прежде всего для существования жизни. Белки, поступающие в организм с пищей, в процессе пищеварения гидролизуются — разлагаются на отдельные аминокислоты, которые затем всасываются через стенки тонкого кишечника в кровь. Гидролизуются и другие составляющие пищи. Рассмотрим подробно только гидролиз солей.

Пример 4.16

Кристаллы или белые порошки хлорида алюминия, карбоната натрия, хлорида натрия и сульфида алюминия растворяют в воде в разных стаканах. Первые три соли образуют бесцветные растворы, а четвертая — мутную взвесь с запахом сероводорода. Эта соль полностью разлагается водой — гидролизуется:



Добавление лакмуса в эти растворы показывает, что они имеют разную среду:



Соли AlCl_3 и Na_2CO_3 не претерпели полного разложения водой, но в их растворах установилось равновесие обратимого гидролиза, что и привело к изменению реакции среды. Хлорид натрия не повлиял на среду. Эта соль вообще не гидролизует. Разложившийся сульфид алюминия незначительно повлиял на среду, потому что образовались слабые электролиты.

Обратимый гидролиз характеризуют *степенью гидролиза* (h) — отношением числа структурных единиц гидролизованного вещества (N_r) к числу исходных структурных единиц (N_0):

$$h = \frac{N_r}{N_0}. \quad (4.10)$$

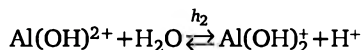
В состав соли входят катион и анион. Катион как частица с недостатком электронов имеет свободную орбиталь (как правило, несколько орбиталей) и может образовать связь с донором электронной пары OH^- . Связывание этого иона, входящего в состав воды, сопровождается появлением избыточных ионов водорода и возникновением кислой среды:



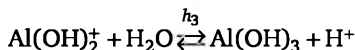
Эта же реакция в молекулярной форме имеет вид



Продуктами первой стадии гидролиза оказались основная соль и сильная кислота. Ясно, что раствор становится кислым. Катион основной соли $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ гидролизует далее по второй стадии:



и по третьей стадии:



Эти стадии гидролиза реализуются в чрезвычайно малой степени:

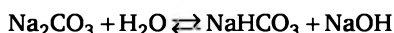
$$h_1 \gg h_2 \gg h_3.$$

При гидролизе хлорида алюминия ион Cl^- не изменяется, так как представляет собой остаток сильной кислоты. Молекулы HCl в растворе не образуются.

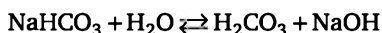
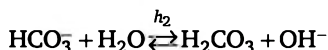
Иначе ведет себя анион слабой угольной кислоты в растворе карбоната натрия. Эта отрицательно заряженная частица имеет валентные электронные пары и связывает протон, поставляемый молекулой воды. Следствием этого оказывается повышение концентрации OH^- и возникновение щелочной среды:



В молекулярной форме уравнение имеет вид

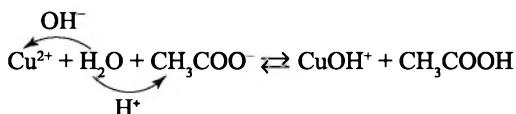


Продукты гидролиза соли слабой многоосновной кислоты — кислая соль и щелочь. По второй стадии гидролиз идет в незначительной степени ($h_2 \ll h_1$)



На примере гидролиза карбонат-ионов видно, что продукт гидролиза на первой стадии — частица с очень слабыми кислотными свойствами HCO_3^- , на второй стадии — значительно более сильная угольная кислота; для нее $\alpha_1 \gg \alpha_2$. Очевидно, что имеется обратное соотношение между силой кислоты и способностью ее анионов к гидролизу: чем сильнее кислота, тем в меньшей степени гидролизуется ее соль при прочих равных условиях.

Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, не гидролизуется, так как ее ионы не соединяются в растворе с ионами воды. Напротив, соли, состоящие из катионов слабых оснований и анионов слабых кислот, гидролизуются наиболее сильно. В растворе ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ионы меди связывают ионы OH^- , а ацетат-ионы — H^+ :

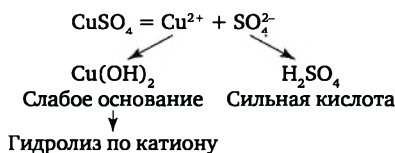


В результате этой реакции в растворе не возникает избытка ионов H^+ или OH^- . Среда остается нейтральной, но степень гидролиза солей этого типа наиболее велика. Некоторые из них, образованные трехзарядными катионами и анионами слабых газообразных кислот (Al_2S_3 , $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$), полностью разлагаются водой.

Пример 4.17

Рассмотрим алгоритм написания реакции гидролиза соли, например сульфата меди CuSO_4 .

1. Определяем тип соли и характер гидролиза:

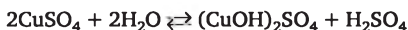


2. Записываем реакцию гидролизующегося иона с одной молекулой воды, имея в виду, что от молекулы H_2O к катиону переносится ион OH^- , а от молекулы H_2O к аниону — ион H^+ :

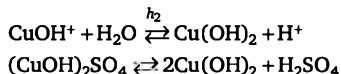


3. Указываем характер среды водного раствора соли: кислый ($\text{pH} < 7$), нейтральный ($\text{pH} = 7$), щелочной ($\text{pH} > 7$); в данном случае среда кислая ($\text{pH} < 7$).

4. Записываем уравнение в молекулярной форме:



5. Записываем уравнения для следующих стадий гидролиза:



6. Указываем соотношение степеней гидролиза для разных стадий; в данном случае ($h_2 \ll h_1$)

Вопросы и задания

1. Какие вещества называют электролитами?
2. Каким образом можно обнаружить, что данное вещество является электролитом?
3. Перечислите классы веществ, являющихся электролитами.
4. Приведите пример полного и сокращенного ионного уравнения реакции.
5. Какой процесс называют гидролизом?
6. Напишите уравнение реакции гидролиза хлорида алюминия по второй и третьей стадии в молекулярной форме. Какое явление могло бы наблюдаться, если бы гидролиз AlCl_3 по третьей стадии шел в значительной степени?
7. Какое явление наблюдалось бы при значительной степени гидролиза карбоната натрия по второй стадии?
8. В 2 л раствора содержится 0,138 г карбоната калия. Рассчитайте концентрацию ионов в растворе.
9. Смешали растворы, содержащие 0,03 моль серной кислоты и 0,05 моль гидроксида натрия. Укажите, какова среда полученного раствора.
10. В результате какой реакции образуются ионы в растворах кислот?
11. Напишите все соли, которые могут быть образованы следующими ионами: Al^{3+} , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Br^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

Раздел II

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Глава 5

МЕТАЛЛЫ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- общие физические и химические свойства металлов;
- методы получения металлов;
- типичные свойства металлов;
- классификацию соединений металлов;

уметь

- определять принадлежность химического элемента к металлам или неметаллам;
 - составлять уравнения реакций металлов с кислотами и неметаллами, обменных и окислительно-восстановительных реакций оксидов, гидроксидов и солей металлов.
-

5.1. Общая характеристика

Одним из важных признаков ряда химических элементов является металличность. Под «металличностью» подразумевают существование простых веществ в виде металлов, проявление в сложных веществах исключительно положительных степеней окисления, основные свойства оксидов элементов в низких степенях окисления.

Химический элемент называют **металлом**, если его простое вещество имеет физические свойства металла.

Общие физические свойства металлов хорошо известны. При обычной температуре это твердые (кроме ртути) вещества с характерным металлическим блеском; имеют высокую электро- и теплопроводность. При ударе металл, как правило, не раскалывается, а расплющивается. Это свойство называют пластичностью, или ковкостью. Металлы образуют между собой разнообразные сплавы, которые тоже обладают металлическими свойствами.

К металлам относится большая часть химических элементов. Если применить классификацию элементов по *s*-, *p*-, *d*-, *f*-блокам, то окажется, что металлами являются все элементы *d*- и *f*-блоков, элементы *s*-блока (кроме водорода и гелия) и несколько элементов *p*-блока. Все

элементы, расположенные в Периодической таблице после радона, в том числе и вновь открываемые, — металлы. Металличность возникает при наличии достаточного числа свободных валентных орбиталей, незначительно различающихся по энергии. Чем выше главное квантовое число заполняющегося уровня, тем меньше различие в энергиях подуровней. В результате металличность увеличивается в группах при переходе сверху вниз. В периодах слева направо по мере увеличения числа валентных электронов и уменьшения числа остающихся вакансий металличность понижается. Граница между металлами и неметаллами проходит по диагонали *p*-блока элементов через бор — кремний — мышьяк — теллур — астат; ниже диагонали находятся металлы, на самой диагонали и выше нее — неметаллы.

Атомы элементов металлов всегда имеют достаточное число свободных орбиталей, по которым могут распределяться валентные электроны. При этом условии между атомами возникает металлическая связь. В металлах с малым числом валентных электронов (группы IA, IIA) все электроны участвуют в образовании металлической связи. В структурах металлов с достаточно большим числом валентных электронов (элементы *d*-блока) могут одновременно возникать ковалентные и металлические связи.

Электроотрицательность металлов в целом ниже, чем неметаллов. Она изменяется от 0,7 у цезия до 2,5 у золота. Последнее значение близко к электроотрицательности неметалла иода. Поэтому можно сделать вывод, что значение электроотрицательности не определяет принадлежность элемента к металлам или неметаллам.

Степени окисления металлов в сложных веществах, за редким исключением, положительные. Поэтому получение металлов из руд, т. е. природных соединений, осуществляется восстановлением. Производство металлов и их сплавов — задача металлургии, важной отрасли промышленности. Обширные знания о процессах получения металлов, накопленные металлургами до формирования химии как самостоятельной науки, в дальнейшем стали составной частью химии.

В металлургии применяют различные восстановители в зависимости от природы получаемого металла и состава имеющегося сырья:

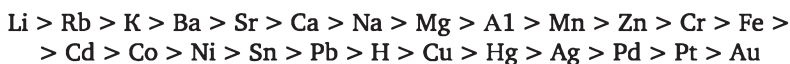
- неметаллы — уголь, кремний, водород;
- металлы — натрий, кальций, алюминий, железо;
- сложные вещества — оксид углерода(II), метан, карбид кальция, гидрид натрия;
- катод при электролизе играет роль восстановителя.

Методы получения металлов подразделяют на высокотемпературные (пирометаллургия) и низкотемпературные (гидрометаллургия), а также на химические и электрохимические (электролиз). Применение этих методов для получения отдельных металлов показано на рис. 5.1.

По химической активности металлы сильно отличаются друг от друга. Активные металлы (натрий, кальций и др.) бурно реагируют

с водой. Стойкие металлы (золото, платина, иридий) не реагируют с концентрированными кислотами, кислородом, хлором.

Металлы можно расположить в ряд по снижению их восстановительной способности в водной среде:



Это *электрохимический ряд напряжений металлов*. С его помощью решают вопрос о возможности замещения металла в соли или водорода в кислоте каким-либо другим металлом. При этом необходимо учитывать, что ожидаемая реакция замещения металла не может быть осуществлена, если взятый металл реагирует с водой. Электрохимический ряд напряжений металлов можно применять также к реакциям металлов с твердыми солями и оксидами, но лишь при условии, что данные металлы достаточно удалены друг от друга в электрохимическом ряду напряжений. Близко расположенные металлы могут менять последовательность в зависимости от условий проведения реакции.

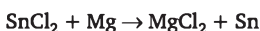
Высокотемпературная металлургия			
Химические методы восстановления	Fe, Cu, Zn, Pb, Sn, Bi	Al, Mg, Na, Ca, Ti, La	Электрохимические методы восстановления
	Cu, Ag, Pb, Pt	Cu, Ag, Au, Ni, Mn, Cr	
Низкотемпературная металлургия			

Рис. 5.1. Способы получения металлов

Пример 5.1

Можно ли восстановить олово из раствора SnCl_2 магнием или натрием? Напишите уравнение реакции.

Согласно положению в электрохимическом ряду напряжений как натрий, так и магний могут замещать олово в солях. Однако натрий быстро реагирует с водой. Поэтому для восстановления олова следует взять магний:



Типичные соединения металлов — оксиды, гидроксиды, бинарные и кислородсодержащие соли, комплексные соединения. Для металлов в растворах наиболее характерно образование катионов. Однако понятие металличности не исключает и способность входить в состав анионов. Как неметаллы, так и металлы в высоких (+5 и выше) степенях окисления дают оксиды с кислотными свойствами. Элементы хром и марганец образуют сильные кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и HMnO_4 соответственно.

Многие элементы-металлы необходимы для жизни. По массе в организме человека больше всего кальция — около 1 кг. Он сосредоточен в костях, а также в небольшом количестве обязательно содержится в крови и клетках. Далее следуют калий и натрий. Содержание каждого из них превышает 100 г. Еще около 10 элементов-металлов (железо, кобальт, медь, цинк и некоторые другие) необходимы для жизни в малых количествах. Они регулируют скорость биохимических превращений, входя в состав ферментов.

Вопросы и задания

1. Какие химические элементы являются металлами?
2. Перечислите металлы, относящиеся к р-блоку элементов.
3. Перечислите важнейшие общие свойства металлов.
4. По каким признакам классифицируют металлы?
5. Каково практическое значение металлов?
6. Какие реакции лежат в основе методов получения металлов?

5.2. Элементы s-блока

Первые две группы Периодической таблицы объединены в s-блок, так как у атомов заполняется электронами внешний s-подуровень. Большинство элементов s-блока (кроме водорода и гелия) — типичные металлы. Электронная структура этих элементов очень проста: группа IA — [благородный газ] ns^1 , группа IIA — [благородный газ] ns^2 (n — номер периода). Внешний p-подуровень у p-элементов остается свободным.

Элементы группы IA

Элементы группы IA называют *щелочными металлами*, так как их гидроксиды MOH (M = Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) — сильные основания (или щелочи). Последний элемент группы — франций — плохо изучен, так как период полураспада его самого долгоживущего изотопа составляет лишь 21,8 мин.

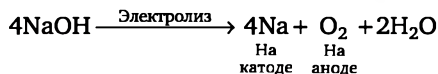
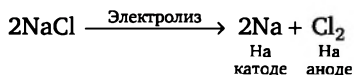
Единственный электрон на внешнем энергетическом уровне щелочного металла слабо связан с атомом — у него низкая энергия ионизации. В группе IA энергия ионизации уменьшается сверху вниз, и активность металлов в этом направлении возрастает. Атомы щелочных металлов легко переходят в положительно заряженные ионы M^+ и в таком состоянии находятся в большинстве своих химических соединений.

Щелочные металлы как первые элементы периодов имеют наибольшие радиусы атомов и ионов. Поэтому в сложных веществах их катионы слабо влияют на состояние анионов, не вызывая их существенной деформации, и способствуют повышению их устойчивости. В результате щелочные металлы образуют больше разных солей, чем другие металлы.

Элементы натрия и калий необходимы для жизни. В живых организмах они находятся в виде солей, диссоциированных на ионы. Калий сосредоточен главным образом в клетках, а натрий — в межклеточных жидкостях. Ионы K^+ и Na^+ участвуют в проведении нервных импульсов, мышечном сокращении, способствуют поддержанию постоянного объема воды в организме. Ионы натрия не проявляют токсического действия. Значительное повышение содержания калия в крови может привести к остановке сердца.

Простые вещества элементов группы IA представляют собой серебристо-белые (только цезий золотистый), блестящие, очень мягкие металлы с высокой электрической проводимостью. Плотность лития, натрия и калия меньше плотности воды. Щелочные металлы легкоплавки: натрий плавится при температуре $98^\circ C$, калий — при $64^\circ C$. Сплав 22,8 % натрия и 77,2 % калия плавится при $-12,3^\circ C$, т. е. ниже точки заморзания воды. В некоторых случаях этот сплав используют вместо ртути.

Щелочные металлы получают электролизом расплавленных солей и гидроксидов:

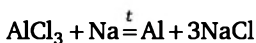


Хранят щелочные металлы в закрытых стальных контейнерах без доступа воздуха и воды. Небольшие куски натрия изолируют от воздуха слоем керосина. Щелочные металлы пожароопасны, тушение их водой недопустимо. При попадании воды на горящий металл пожар усиливается, так как горит выделяющийся водород.

Блестящая поверхность натрия на воздухе за несколько секунд тускнеет вследствие реакции с кислородом. При этом фактически идут две реакции: быстрее образуется пероксид натрия, медленнее — оксид натрия. Получается смесь, содержащая ~90% Na_2O_2 и 10% Na_2O . При нагревании натрий реагирует с водородом и прочими неметаллами.

Щелочные металлы реагируют с оксидами многих других элементов, восстанавливая металлы и неметаллы. Реакция натрия с водой протекает очень бурно, выделяющийся водород загорается, натрий плавится и в виде шарика «катается» по поверхности воды.

При температуре $1000^\circ C$ натрий восстанавливает кремний из оксида SiO_2 ; при еще более сильном нагревании реагирует со стеклом. Натрий восстанавливает другие металлы:



Реакции щелочных металлов с кислотами идут очень бурно, но практического значения не имеют, так как соли проще получать нейтрализацией гидроксидов.

Соединения натрия и калия находят разнообразное применение. Гидроксиды используют как сильные, хорошо растворимые основания. Они нейтрализуют кислоты, осаждают из растворов многие металлы в виде практически нерастворимых гидроксидов и способствуют гидролизу многих сложных веществ, например жиров и белков.

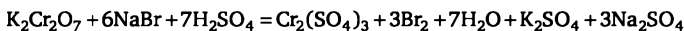
Почти все соли щелочных металлов растворимы в воде. Отметим, что гидрокарбонат натрия менее растворим, чем карбонат. Поэтому при пропускании углекислого газа через концентрированный раствор карбоната натрия выпадает осадок:



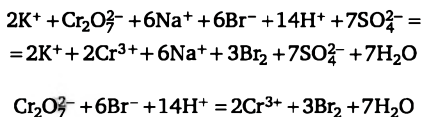
Растворимость солей калия несколько ниже растворимости аналогичных солей натрия. Например, растворимость KClO_4 составляет 1,8 г в 100 г воды (20 °C). Аналогичная соль натрия при той же температуре имеет растворимость 181 г в 100 г воды. Ионы Na^+ и K^+ в растворах их солей практически не участвуют в химических реакциях.

Пример 5.2

Участвуют ли ионы натрия и калия в реакции



Запишем уравнение реакции в полной и сокращенной ионной форме:



Очевидно, что ионы Na^+ и K^+ в данной реакции не участвуют.

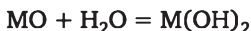
Натриевые соли с физиологически активными анионами (NaI , Na_2SO_4 , NaBr , NaF , NaHCO_3) широко используют в качестве лекарств, так как ионы натрия практически безвредны для человека даже в повышенных концентрациях.

Вопросы и задания

1. Как классифицируют металлы s-блока?
2. Какими методами получают щелочные металлы?
3. Как изменяется химическая активность в группе щелочных металлов?
4. Напишите реакции гидрокарбоната натрия с растворами NaOH и HCl .

Элементы группы IIA

Группу IIA составляют бериллий, магний¹ и четыре *щелочноземельных металла*: кальций, стронций, барий и радий. Название, объединяющее эти элементы, связано со свойствами их оксидов («земель»). При реакции с водой они образуют щелочи:



Это название можно было бы отнести и к щелочным металлам. Но оксиды щелочных металлов — труднодоступные вещества; работать с ними практически не приходится. В то же время оксиды щелочноземельных металлов получают термическим разложением карбонатов и широко используют.

По электронной структуре атомов элементы группы IIA близки к щелочным металлам. Они имеют конфигурацию благородного газа, дополненную двумя электронами на внешнем *s*-подуровне.

Пример 5.3

Напишите полные и сокращенные электронные формулы магния и кальция.

Электронная формула магния имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ или $[Ne]3s^2$; кальций — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ или $[Ar]4s^2$.

От щелочных металлов элементы группы IIA отличаются значительно большими энергиями ионизации (табл. 5.1). Из приведенных данных очевидно, что у щелочных металлов имеется большой скачок между первыми и вторыми энергиями ионизации атома, а у элементов группы IIA подобный скачок имеется между вторыми и третьими энергиями ионизации. Именно поэтому щелочные металлы в сложных веществах проявляют постоянную степень окисления +1, а элементы группы IIA — +2. Наличие только одной положительной степени окисления и невозможность восстановления ионов M^+ и M^{2+} в водной среде придают большое сходство всем металлам *s*-блока.

Таблица 5.1

Энергия ионизации атомов элементов групп IА и IIA, кДж/моль

Процесс ионизации	Na	K	Mg	Ca
$M \rightarrow M^+$	495	418	735	602
$M^+ \rightarrow M^{2+}$	4556	3053	1454	1143
$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$	6906	4383	7648	4922

Различие в свойствах между элементами группы IIA сильнее, чем между щелочными металлами. В частности, первые два элемента, бериллий и магний, не относятся к щелочноземельным металлам¹.

¹ В настоящее время согласно определению ИЮПАК бериллий и магний также относят к щелочноземельным металлам. — *Примеч. ред.*

Бериллий образует амфотерный гидроксид. По многим свойствам бериллий настолько похож на алюминий, что в прошлом веке этот элемент считали трехвалентным. Открытие Периодического закона позволило окончательно доказать, что бериллий двухвалентен, поэтому находится во второй группе. В Периодической таблице бериллий и алюминий расположены на одной диагонали, и имеющееся между ними сходство называют *диагональным*.

Магний по свойствам занимает промежуточное положение между бериллием и щелочноземельными металлами. От бериллия он отличается отсутствием амфотерности, а от щелочноземельных металлов — в частности тем, что гидроксид $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — слабый электролит.

Электроотрицательность элементов группы IIA выше, чем группы IA. Степень ионности их связей в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что гидратация не дает достаточного выигрыша в энергии и соли оказываются нерастворимыми. Этим магний и щелочноземельные металлы особенно сильно отличаются от щелочных металлов.

Из элементов группы IIA широко распространены в природе магний и кальций — 2 и 4 % соответственно. Содержание стронция и бария в 100 раз меньше, чем кальция. Особенно редок элемент радий. Он образуется как промежуточный продукт радиоактивного распада изотопа урана $^{238}_{92}\text{U}$. Период полураспада радия составляет 1600 лет. Это несравненно больше, чем период полураспада франция. Поэтому радий хорошо изучен и находит практическое применение.

Магний в природе содержится в морской воде (MgCl_2) и в многочисленных минералах. В твердом виде известен растворимый минерал карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К минералам магния относится хорошо известный очень мягкий тальк $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Кальций входит в мощные пласты разновидностей карбоната кальция: известняк, мел, мрамор, кальцит. Важное значение имеют также флюорит CaF_2 для производства соединений фтора и доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ как строительный материал.

Магний и кальций — биогенные элементы. Ионы магния концентрируются внутри клеток, а растворимые соединения кальция — в межклеточных жидкостях. Ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} необходимы для многих физиологических процессов, например деления клеток, свертывания крови, биения сердца.

Ионы остальных элементов группы IIA в той или иной мере ядовиты. Соединения бериллия, особенно в виде пыли на производстве, очень опасны, так как вызывают поражение легких. Стронций, похожий по свойствам на кальций, частично замещает его в костях.

Радиоактивный изотоп $^{90}_{38}\text{Sr}$, имеющийся в биосфере, при попадании в организм удерживается в костях и создает длительное внутреннее облучение тканей тела. Радий как очень редкий элемент может представлять опасность только для людей, работающих с ним.

Магний — серебристо-белый, легкий и блестящий металл. На воздухе достаточно устойчив, так как покрывается тонким слоем оксида. Получают магний электролизом хлорида магния или карналлита при температуре 700—750 °С. В виде легких сплавов (плотность — 1,8 г/см³) магний приобрел почти такое же значение, как алюминий. Наиболее часто применяют сплавы, содержащие кроме магния алюминий, цинк и цирконий. Из этих сплавов изготавливают детали самолетов, электродвигателей, корпуса оптических приборов и др.

При нагревании магний активно реагирует с неметаллами: горит в хлоре, парах брома, соединяется с серой. Магний сгорает очень ярким пламенем на воздухе, соединяясь с кислородом и образуя белый дым из мелких частиц оксида MgO.

Магний реагирует с оксидами, восстанавливая как металлы, так и неметаллы. Он активно реагирует с разбавленными растворами кислот, но реакция с концентрированной серной кислотой идет медленно вследствие пассивирования поверхности металла. С растворами солей магний реагирует, вытесняя металлы, стоящие правее в электрохимическом ряду.

Оксид магния представляет собой белое тугоплавкое (температура плавления 2800 °С) вещество. Он проявляет химические свойства, типичные для основных оксидов. Гидроксид магния осаждается из растворов солей действием щелочей. Это основание средней силы; растворимость его в воде 31 мг/л.

Из солей наиболее распространенных кислот растворимы в воде MgSO₄, Mg(NO₃)₂, MgCl₂, MgBr₂, MgI₂. От щелочноземельных металлов магний отличается растворимостью сульфата.

При смешивании порошка оксида магния с концентрированным раствором MgCl₂ получается кашица, затвердевающая через несколько часов. Эту смесь называют магнезильным цементом. После затвердевания она представляет собой гидроксихлорид магния Mg₂(OH)Cl₃·4H₂O.

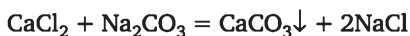
Оксиды щелочноземельных металлов отличаются от оксида магния способностью реагировать с водой с образованием гидроксидов. Оксид кальция (негашеная известь) издавна используется для приготовления связующего раствора при кладке кирпичных стен. Получают его термическим разложением известняка.

Двухзарядные катионы магния и кальция образуют соединения с белками и углеводами, почти не диссоциирующие в растворе. Следовательно, это комплексные соединения. Эти же катионы дают нерастворимые соли с жирными кислотами. В результате вода, содержащая ионы Mg²⁺ и Ca²⁺, а также другие многозарядные ионы, приобретает особые свойства, называемые *жесткостью*. Она имеет неприятный вкус и не годится для многих технических целей. Различают *временную жесткость*, обусловленную присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, и *постоянную жесткость*, обусловленную наличием преимущественно сульфатов и хлоридов этих элементов. Временную жест-

кость устраняют кипячением воды, так как растворимые гидрокарбонаты разлагаются:



Постоянную жесткость можно устранить только химическими реагентами. Для этой цели давно применяют соду:



Однако воду можно смягчить не только удалением ионов кальция и магния в виде осадков, но и связыванием их в комплексные соединения. В этом случае кальций и магний остаются в растворе, но уже не вступают в реакции, характерные для их ионов. В качестве комплексообразующих реагентов применяют соли натрия с многоосновными органическими кислотами, например цитрат натрия (соль лимонной кислоты) и более сложный этилендиаминтетраацетат натрия. Ионы магния и кальция образуют с этими веществами 4—6 донорно-акцепторных связей. После добавления этилендиаминтетраацетата натрия (комплексона) в растворе образуются прочные комплексные соединения, вода становится мягкой. Однако эта вода не годится для питья, так как в ней возможно наличие избытка комплексообразователя, который будет связывать необходимые для жизнедеятельности ионы кальция и магния в организме человека.

Вопросы и задания

1. Совпадают ли понятия «элементы группы IIA» и «щелочноземельные металлы»?
2. Какие степени окисления реализуются у элементов группы IIA?
3. Сравните поведение ионов щелочных и щелочноземельных металлов в растворах.
4. Каково практическое значение соединений магния и кальция?
5. Объясните диагональное сходство элементов на основе закономерностей изменения атомных радиусов.
6. Напишите уравнения реакций магния с бромом и кислородом.
7. Реагирует ли магний с растворами нитрата свинца(II) и нитрата кальция? Напишите уравнения реакций.

5.3. Элементы р-блока. Алюминий

Из тридцати элементов р-блока только девять — металлы: Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Po. Наиболее сильные металлические свойства проявляют элементы группы IIIA, в которой только бор — неметалл. Оксиды и гидроксиды почти всех металлов р-блока являются амфотерными, их катионы в растворах сильно гидролизуются. В сложных веществах эти элементы могут реализовать две положительные степени окисления. Одна из них равна номеру группы, вторая — на две единицы меньше. Переменные степени окисления особенно характерны для тал-

лия, олова, свинца и сурьмы. Металлы шестого периода: таллий, свинец и висмут — в высших степенях окисления проявляют сильные окислительные свойства.

Пример 5.4

На каких энергетических подуровнях находятся валентные электроны металлов *p*-блока? Напишите полную и сокращенную электронную формулу алюминия.

У металлов *p*-блока валентные электроны находятся на внешних *s*- и *p*-подуровнях. У алюминия это подуровни 3*s* и 3*p*: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ или $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$.

Большинство металлов *p*-блока в электрохимическом ряду напряжений стоят левее водорода, но близко к нему. Из водных растворов солей они восстанавливаются цинком и другими умеренно активными металлами. Только алюминий весьма активен; он не восстанавливается в водной среде ни металлами, ни электролизом. Металлы *p*-блока по химическим свойствам почти не проявляют сходства с металлами *s*-блока. Отмечается лишь диагональное сходство между алюминием и бериллием.

Нахождение в природе алюминия. Среди металлов *p*-блока особенно важен алюминий. По распространенности в земной коре (8,2 %) он уступает только кислороду и кремнию. Он встречается в виде разнообразных кислородных соединений и в виде соединения с фтором $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, называемого криолитом. В качестве сырья для получения металлического алюминия обычно используют боксит $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ и нефелин $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$. Природный оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) — основа ряда драгоценных камней: сапфира, рубина, восточного топаза и др. Глина (каолин) представляет собой аморфное соединение $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Физические свойства и применение алюминия. Алюминий как простое вещество — белый, блестящий, мягкий и легкий металл с хорошей электрической проводимостью. Чистый алюминий широко применяют для изготовления электропроводов. Изучено огромное количество сплавов на основе алюминия. Широко известны сплавы дуралюмины, содержащие до 13 % меди, а также добавки ряда других металлов, обладающие высокой твердостью. Сплавы алюминия с магнием характеризуются коррозионной стойкостью. Алюминий и его сплавы занимают в современной технике второе место после сплавов железа. Мировое производство алюминия превышает 15 млн т в год.

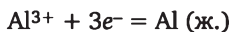
Получение алюминия. Впервые алюминий был получен из комплексного соединения $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ восстановлением натрия:



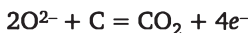
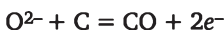
Этот алюминий был очень дорог, так как сначала надо было получить натрий электролизом. Он считался драгоценным металлом и в 1825 г.

стоил в 1500 раз дороже железа. Современная эпоха широкого использования алюминия началась с изобретения в 1886 г. Ч. Холлом (ему было всего 21 год!) электролизного способа получения алюминия.

Электролизу подвергают расплавленную смесь криолита и оксида алюминия. В расплав добавляют также фторид кальция для понижения температуры плавления. Катод и анод изготавливают из графитовых блоков. Процесс идет при температуре $-950\text{ }^{\circ}\text{C}$. На катоде образуется расплавленный алюминий:

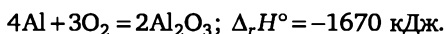


На аноде окисляется кислород до O_2 , а также происходит окисление материала анода:



Анод постепенно сгорает. Таким образом, при электролизном получении алюминия расходуется не только оксид алюминия, но и графит. Электролиз сопровождается побочными реакциями, приводящими к образованию CF_4 , OF_2 и др. Поэтому производство алюминия оказывается экологически вредным. Но обходиться без алюминия человечество уже не может. Огромное практическое значение имело бы создание легкоплавкой системы для электролизного получения алюминия. В этом направлении успехи пока не достигнуты.

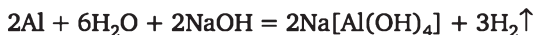
Химические свойства алюминия. На воздухе алюминий покрывается тончайшей, но прочной пленкой оксида алюминия. Поэтому он ведет себя как металл с достаточно высокой устойчивостью к внешним воздействиям. При нагревании алюминий начинает реагировать с кислородом с выделением большого количества теплоты:



С углем алюминий реагирует при температуре $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$, образуя карбид Al_4C_3 оранжевого цвета.

Алюминиевый порошок восстанавливает многие металлы (железо, марганец, хром и др.) из оксидов. Эти реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты, и металлы получаются в расплавленном состоянии. В остывшей смеси после реакции находят металлические шарики. На этих реакциях основана *алюминотермия* — способ получения небольших количеств металлов, а также сварка металлов. Для проведения реакции порошки алюминия и оксида металла хорошо перемешивают и поджигают горячей полоской магния. Смесь раскаляется добела.

Алюминий не реагирует с чистой водой, но окисляется водой в растворах щелочей, которые очищают его поверхность, растворяя защитный слой оксида:



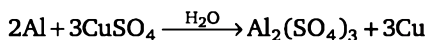
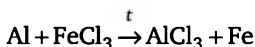
Если бы на поверхности алюминия не было защитного слоя, то из него нельзя было бы изготавливать посуду.

Алюминий быстро реагирует с разбавленными кислотами с выделением водорода. Сильно разбавленная азотная кислота реагирует с алюминием без выделения газа, так как азот восстанавливается до NH_4^+ :

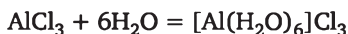


Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность алюминия, и реакция не идет.

В солях алюминий замещает менее активные металлы:



Соединения алюминия. Алюминий образует очень прочные связи с кислородом. Они реализуются и в оксиде алюминия, и в солях кислородсодержащих кислот, и в кристаллогидратах бинарных солей. Соединения алюминия со связями $\text{Al}-\text{Cl}$, $\text{Al}-\text{S}$, $\text{Al}-\text{C}$ подвергаются полному гидролизу. В этом можно убедиться на примере хлорида алюминия AlCl_3 . С водой он реагирует, образуя кристаллогидрат, фактически являющийся комплексным соединением:

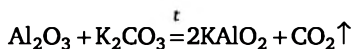
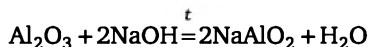


В этом кристаллогидрате отсутствуют химические связи между алюминием и хлором. При сильном прокаливании вместо безводного AlCl_3 образуется оксид:



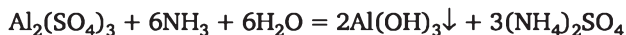
Более прочные связи, чем с кислородом, алюминий образует только с фтором. Поэтому фторид алюминия не растворим в воде и не гидролизует.

Оксид алюминия (корунд) Al_2O_3 — тугоплавкое и химически стойкое вещество. Он не реагирует с растворами кислот и щелочей. При сплавлении с твердой щелочью или карбонатом оксид Al_2O_3 образует алюминаты:



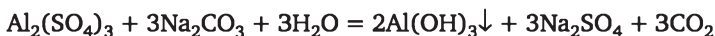
Алюминаты, получаемые в отсутствие воды, содержат ионы AlO_2^- , в водной среде — ионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ представляет собой типичное амфотерное вещество. При его осаждении из раствора соли действием щелочи образование осадка можно даже не заметить, так как минимальный избыток щелочи вызывает растворение. Поэтому гидроксид алюминия получают по реакции соли алюминия со слабым основанием:



Растворы солей алюминия с анионами сильных кислот имеют кислую реакцию вследствие гидролиза иона алюминия.

Гидролиз ионов Al^{3+} приводит к тому, что обменные реакции в растворах редко приводят к образованию осадков нерастворимых солей, вместо которых выпадает гидроксид алюминия:



Алюминий образует двойные соли, относящиеся к семейству квасцов. Это двойные сульфаты, содержащие одновременно равное число однозарядных и трехзарядных катионов. Наиболее широко известны калийалюминиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Эта соль обладает дубящим действием. В безводном состоянии $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (жженные квасцы) применяют как присыпку, потому что в кристаллогидрат она превращается медленно и во влажной среде долго сохраняет свои свойства.

Вопросы и задания

1. Как классифицируют химические элементы *p*-блока?
2. Какие степени окисления реализуются у металлов *p*-блока?
3. Перечислите способы получения алюминия.
4. В чем заключается процесс алюминотермии?
5. Напишите реакцию гидролиза иона алюминия.
6. Сколько граммов марганца образуется при реакции смеси 68,7 г хаусманита Mn_3O_4 и 25,0 г алюминия?
7. Напишите сокращенную электронную формулу олова.

5.4. Элементы *d*-блока

Химические соединения часто привлекают внимание разнообразием окраски. Среди неорганических веществ окраска наиболее характерна для соединений элементов *d*-блока. Соли, оксиды и гидроксиды рассмотренных выше щелочных металлов, магния, щелочноземельных металлов, алюминия в кристаллическом состоянии белые, а в растворах бесцветные. Но хорошо известны синие соли меди, зеленые соли никеля, фиолетовые соли хрома, розовые соли кобальта и т. д. Металлы, ионы которых содержатся в этих соединениях, принадлежат *d*-блоку химических элементов.

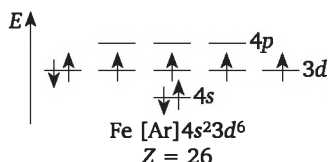
Его появление в Периодической системе объясняется тем, что *d*-подуровни, состоящие из пяти орбиталей и вмещающие 10 электронов, расположены между *s*- и *p*-подуровнями следующего энергетического уровня; это показано на рис. 1.5. Видно, например, что подуро-

вень $3d$ имеет энергию промежуточную между подуровнями $4s$ и $4p$. В четвертом периоде после заполнения $4s$ -подуровня у кальция начинается заполнение $3d$ -подуровня у 10 элементов от скандия до цинка. Эти элементы составляют семейство d -элементов четвертого периода. Подобные семейства имеются также в пятом и шестом периодах. Первые пять d -элементов каждого периода входят в группы IIIB — VIIB. Далее следует необычная группа VIIIB, к которой отнесено по три элемента в периоде:

Номер периода	Элементы группы VIIIB			
4	Fe	Co	Ni] Семейство железа
5	Ru	Rh	Pd	
6	Os	Ir	Pt] Семейство платиновых металлов

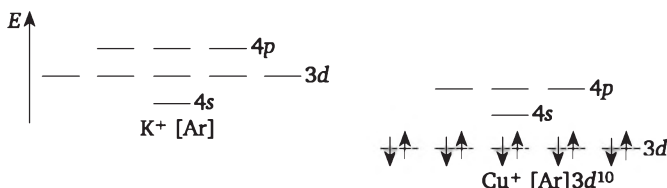
В этой группе при переходе от железа, рутения и осмия вправо происходит понижение высших степеней окисления. Оставшиеся два d -элемента в каждом периоде проявляют степени окисления +1 и +2, поэтому входят в группы IB (Cu, Ag, Au) и IIB (Zn, Cd, Hg).

Металлический характер d -элементов объясняется наличием свободных валентных орбиталей: у них не заселен электронами валентный p -подуровень и частично заселен d -подуровень. В качестве примера приведем энергетическую диаграмму атома железа для последних $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -подуровней:



По мере увеличения заряда ядра атома энергия электронов на d -подуровне понижается несколько быстрее, чем на s -подуровне. Начиная с меди, d -подуровень расположен ниже, чем s -подуровень; сокращенная электронная формула меди: [Ar]3d¹⁰4s¹.

У меди, серебра и золота возникает сходство с электронной структурой щелочных металлов. Но аналогия у них лишь частичная, так как ионы щелочных металлов имеют электронную структуру благородного газа, а у ионов M^+ группы IB имеется, кроме того, заполненный d -подуровень (показаны последние подуровни):



Из элементов *d*-блока в природе наиболее распространено железо. В земной коре по массе оно занимает четвертое место после кислорода, кремния и алюминия. К широко распространенным элементам относятся также титан и марганец. Среди *d*-элементов 5- и 6-го периодов есть очень редкие благородные (химически стойкие) металлы: золото, платина и другие платиновые металлы. *d*-Элементы, имеющие в металлическом состоянии низкую химическую активность (золото, платиновые металлы, серебро, ртуть, медь), встречаются в природе в самородном состоянии. Остальные *d*-элементы образуют различные природные соединения с кислородом, серой и другими неметаллами.

Несколько *d*-элементов необходимы для жизни. Это марганец, железо, кобальт, медь, цинк, молибден, а также, возможно, ванадий, хром и никель. Это *микроэлементы*, содержание которых в живых организмах менее сотых долей процента. Они входят в состав многих белков, играющих роль ферментов, т. е. биокатализаторов. Наличие *d*-элементов в этих белках обязательно для проявления каталитической активности.

Наиболее характерное свойство *d*-элементов — переменные степени окисления в сложных веществах (табл. 5.2). Это служит предпосылкой протекания множества окислительно-восстановительных реакций в растворах. В параграфе 3.7 рассмотрены примеры таких реакций с участием соединений марганца, хрома, железа. В низких степенях окисления (+2, +3) соединения *d*-элементов проявляют восстановительные свойства, усиливающиеся в щелочной среде:



В высоких степенях окисления +4, +5, +6, +7 *d*-элементы проявляют окислительные свойства, особенно сильно выраженные в кислой среде:



Высшая степень окисления *d*-элементов от скандия до железа равна суммарному числу электронов на *s*- и *d*-подуровнях. Почти для всех *d*-элементов характерна степень окисления +2. В этом состоянии атомы теряют электроны с внешнего *s*-подуровня, а не с более высокого по энергии *d*-подуровня. Это связано с особыми свойствами *d*-орбиталей.

Элементы от кобальта до цинка высоких степеней окисления не проявляют, и сильные окислительные свойства для них не характерны. Однако соединения металлов, стоящих в электрохимическом ряду

напряжений правее водорода, все же являются окислителями даже в низких степенях окисления:

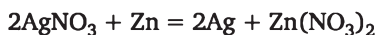


Таблица 5.2

Степени окисления *d*-элементов четвертого периода

Элемент	Электронная формула	Степени окисления	Элемент	Электронная формула	Степени окисления
Sc	$4s^23d^1$	0, +3	Fe	$4s^23d^6$	0, +2, +3, +6
Ti	$4s^23d^2$	0, +2, +3, +4	Co	$4s^23d^7$	0, +1, +2, +3
V	$4s^23d^3$	0, +2, +3, +4, +5	Ni	$4s^23d^8$	0, +2, +3, +4
Cr	$4s^13d^5$	0, +2, +3, +6	Cu	$3d^{10}4s^1$	0, +1, +2
Mn	$4s^23d^5$	0, +2, +3, +4, +6, +7	Zn	$3d^{10}4s^2$	0, +2

Примечание. Жирным шрифтом выделены устойчивые степени окисления.

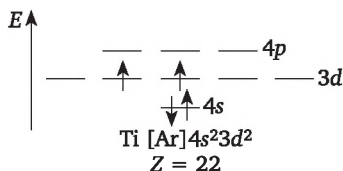
Ионы *d*-элементов являются сильными комплексообразователями. Известны тысячи комплексных соединений хрома(III), железа(II), железа(III), кобальта(III), никеля(II), меди(I), меди(II), цинка(II) и др.

Комплексных соединений получено так много потому, что лигандами в них могут быть не только неорганические ионы и молекулы, но и органические вещества разных классов. Например, в качестве лиганда в комплексных соединениях меди, цинка и других элементов кроме аммиака NH_3 могут выступать органические амины $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ и т. п. Среди комплексных соединений *d*-элементов найдены эффективные лекарства от многих заболеваний. Например, при анемиях — заболеваниях, связанных с недостатком железа в организме, применяют некоторые комплексные соединения железа.

Рассмотрим свойства некоторых *d*-элементов в порядке увеличения числа электронов на орбиталях *d*-подуровня.

Титан и хром

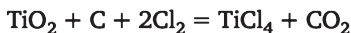
Титан. Элемент титан входит в группу IVB Периодической таблицы. Это второй элемент в ряду *d*-элементов четвертого периода, имеющий два электрона на *d*-подуровне:



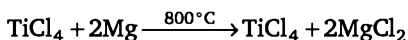
Титан — один из самых распространенных металлов земной коры; его содержание составляет 0,6 %. Однако это рассеянный элемент,

не образующий богатых месторождений; его важнейшие минералы ильменит FeTiO_3 и рутил TiO_2 . Титан позднее других распространенных металлов вошел в число важнейших материалов современной техники. Ценнейшими свойствами титана являются высокая коррозионная стойкость, легкость, механическая прочность. Он применяется в самолето-, кораблестроении, при изготовлении аппаратуры для химической промышленности, долговечных бытовых инструментов.

Получение титана из руды очень трудоемко. Сначала руду обогащают — соединения титана тем или иным способом отделяют от сопутствующих горных пород. В результате обогащения обычно получают оксид TiO_2 . Это вещество, как и оксиды ряда других металлов, восстанавливается углем, но для получения титана этот метод не применяют, так как одновременно с металлом образуется карбид титана, ухудшающий его свойства. Поэтому оксид титана превращают в хлорид TiCl_4 действием хлора на сильно нагретую смесь оксида и угля:

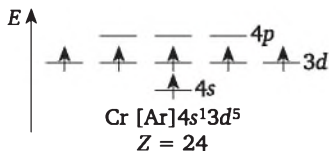


Хлорид титана(IV) представляет собой бесцветное вещество, плавящееся при температуре 23°C и кипящее при 137°C . Это пример галогенида металла с молекулярной структурой, который в силу этого не относится к классу солей. Хлорид титана(IV) восстанавливают в атмосфере аргона до металла магнием:



Титан очень инертен по отношению к кислотам. При нагревании с концентрированной соляной кислотой образует раствор соли TiCl_3 фиолетового цвета. Под действием 50%-ной серной кислоты получается смесь двух сульфатов — TiSO_4 и $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$. При этом выделяется водород.

Хром. Справа от титана в ряду d -элементов находятся ванадий и хром. Последний имеет своеобразную электронную структуру с шестью неспаренными электронами (показаны последние подуровни):

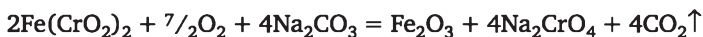


Переход электрона с подуровня $4s$ на подуровень $3d$ происходит в соответствии с правилом Хунда. В атоме хрома различие в энергии этих двух подуровней настолько мало, что выигрыш энергии при распаривании электронов превышает затрату при переходе электрона на более высокий подуровень.

Хром получил широкое применение раньше, чем титан. Он входит в состав тугоплавких, жаропрочных и жаростойких сплавов. Нержаве-

ющие, коррозионно-стойкие стали содержат до 30 % хрома. В чистом виде хром применяют для покрытия (хромирования) поверхностей металлических изделий.

Важнейшим минералом хрома является хромистый железняк (или хромит железа) $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Восстановлением этого минерала углем получают сплав железа и хрома — феррохром, непосредственно применяемый для получения различных марок стали. Для разделения железа и хрома хромит железа смешивают с содой и окисляют при высокой температуре кислородом:

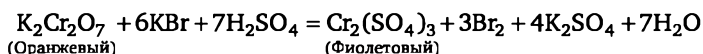


Из полученной смеси растворимую соль хромат натрия Na_2CrO_4 выделяют обработкой водой и фильтрованием. При замене соды на поташ (карбонат калия) при переработке хромита железа получается хромат калия K_2CrO_4 . Хроматы представляют собой соли желтого цвета. Не растворимую в воде соль PbCrO_4 под названием «желтый крон» применяют в качестве пигмента. Хроматы содержат хром в высшей степени окисления +6, но не проявляют сильных окислительных свойств. В кислой среде они превращаются в дихроматы оранжевого цвета:

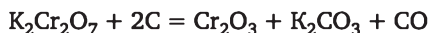


Как хроматы, так и дихроматы представляют собой соли довольно сильных хромовой H_2CrO_4 и дихромовой $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кислот.

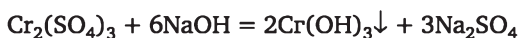
Дихроматы проявляют сильные окислительные свойства. Они участвуют во многих окислительно-восстановительных реакциях. Дихроматы легко выделяют бром и йод из их солей. При этом хром в степени окисления +6 восстанавливается в хром в степени окисления +3, соединения которого имеют различные оттенки фиолетового и зеленого цвета:



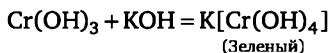
В условиях высокой температуры дихроматы восстанавливаются до оксида хрома(III). Это вещество темно-зеленого цвета, также применяется в качестве пигмента:



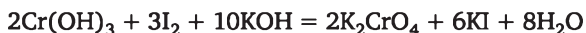
Из растворов солей хрома(III) в щелочной среде в осадок выпадает амфотерный гидроксид хрома(III):



В кислотах осадок растворяется с образованием различных солей хрома(III), а в щелочах — с образованием хромитов — солей, содержащих хром в составе анионов:



В щелочной среде хром(III) окисляется в хроматы, которые не проявляют сильных окислительных свойств:



При добавлении кислоты к полученному раствору образуется дихромат, который окисляет иодид до простого вещества.

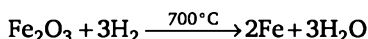
Железо

Железо — химический элемент четвертого периода группы VIIIB. Энергетическая диаграмма атома железа была приведена выше. Это один из самых известных элементов, так как простое вещество — металл железо играет важнейшую роль в технологии. Однако из железа как индивидуального вещества обычные изделия не изготавливают. Инструменты, машины, рельсы, гвозди производят из стали различных марок — сплавов на основе железа с добавлением углерода, хрома, никеля, марганца и других металлов. Мировое производство стали превышает 100 млн т в год.

Железо в природе. Земная кора очень богата (4,1 %) железом, но, по-видимому, еще больше его в ядре Земли. Железо содержится более чем в 30 минералах, некоторые из которых образуют крупные месторождения: Fe_3O_4 — магнетит, магнитный железняк — черные кристаллы; Fe_2O_3 — гематит, красный железняк — темно-красные кристаллы; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — лимонит — темно-коричневое вещество; FeS_2 — пирит, железный колчедан — кубические кристаллы латунного цвета.

Железо входит в число химических элементов жизни. В организме человека его содержится от 4 до 5 г. Большая часть этого железа находится в составе гемоглобина — белка, придающего крови красный цвет. Его главное назначение — связывание кислорода в легких и перенос к клеткам всех остальных тканей и органов. Кроме того, железо содержится в ферментах, осуществляющих окисление продуктов превращения глюкозы до углекислого газа и воды.

Получение железа. Особо чистое металлическое железо получают из оксида железа(III), восстанавливая его водородом:

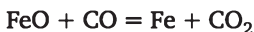
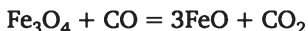
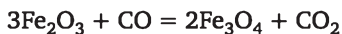


Можно получать и очищать железо электролизом раствора хлорида железа(II):



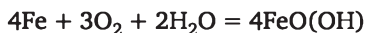
В промышленности большую часть производимого железа получают восстановлением оксидных руд железа в доменных печах (домнах).

Уголь, смешанный с рудой, сначала реагирует с кислородом, образуя оксид углерода(II), который постепенно восстанавливает железо:

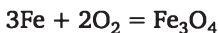


Насыщенное углеродом железо (чугун) скапливается в жидком виде на дне домны. Периодически чугун сливают в специальные формы, где он затвердевает. Дальнейшая переработка железа заключается в выжигании растворенного углерода продувкой воздуха или кислорода через жидкий чугун. Это делают в специальных устройствах — конвертерах. Одновременно для получения заданных марок стали вносят добавки других металлов.

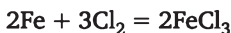
Физические и химические свойства железа. Железо представляет собой серебристо-серый металл с температурой плавления 1535 °С и плотностью 7,874 г/см³. Это один из немногих металлов, обладающих ферромагнитными свойствами при обычной температуре. Очень чистое железо устойчиво к действию воды и кислорода воздуха, но обычные разновидности железа и стали подвергаются коррозии (ржавлению) при одновременном воздействии воды и кислорода:



Таким образом, ржавчина, образующаяся на поверхности железа, — это частично гидратированный оксид железа(III). При нагревании железо реагирует с кислородом. Порошок железа сгорает в кислороде яркими искрами:



При пропускании хлора над раскаленным железом образуется хлорид железа(III) черного цвета:



В виде кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ эта соль имеет оранжевую окраску.

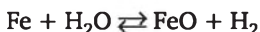
В электрохимическом ряду напряжений железо находится левее водорода. Оно реагирует с разбавленными кислотами, выделяя водород и образуя ионы Fe^{2+} . Разбавленная азотная кислота окисляет железо до Fe^{3+} :



Концентрированные азотная и серная кислоты пассивируют поверхность железа и не реагируют с ним. При нагревании железо начинает реагировать и с концентрированными кислотами:



С жидкой водой чистое железо не реагирует, но при нагревании его в парах воды идет обратимая реакция:

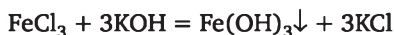


Соединения железа. Для железа одинаково характерны степени окисления +2 и +3, поэтому оно образует два ряда соединений — оксидов, гидроксидов, одновалентных солей и комплексных соединений:

FeO	Fe ₂ O ₃
Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₃
FeCl ₂	FeCl ₃
FeSO ₄	Fe ₂ (SO ₄) ₃
K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₃ [Fe(CN) ₆]

Гидроксид железа(II) Fe(OH)₂ белого цвета; выпадает в осадок только из раствора, тщательно защищенного от кислорода. Из растворов, содержащих растворенный кислород воздуха, выпадает осадок серо-зеленого цвета, в котором находится примесь Fe(III). Гидроксид Fe(OH)₂ и ионы Fe²⁺ в нейтральной и щелочной среде постепенно окисляются кислородом. Поэтому в растворах солей железа(II) почти всегда имеется примесь ионов Fe³⁺.

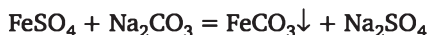
Гидроксид Fe(OH)₃ оранжево-коричневого цвета; характеризуется крайне малой растворимостью в воде. Он осаждается из растворов не только действием щелочи, но и солей слабых кислот (см. ниже):



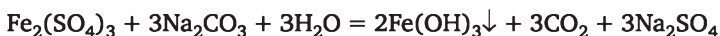
Гидроксиды железа проявляют слабую амфотерность, реагируя с концентрированным раствором щелочи. Этим они отличаются от типичных амфотерных гидроксидов Zn(OH)₂ и Al(OH)₃, растворяющихся в разбавленных растворах щелочей. Оксид и гидроксид железа(III) образуют ферриты при сплавлении с оксидами или карбонатами различных металлов:



На примере солей железа заметно влияние заряда ионов на степень гидролиза. Ион Fe²⁺ гидролизован незначительно, и на протекании химических реакций это не отражается. Из раствора FeSO₄ при добавлении карбоната натрия осаждается белый карбонат железа:



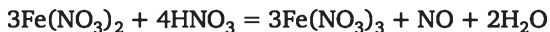
Из раствора сильногидролизованного сульфата железа(III) вместо карбоната осаждается гидроксид железа:



В кислой среде соли железа(III) проявляют довольно сильное окислительное действие:

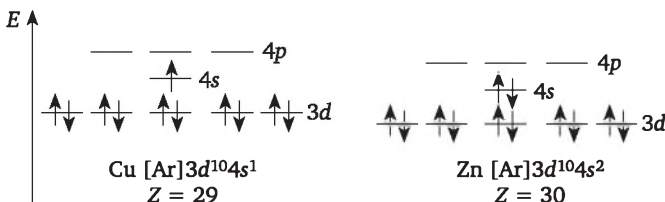


Сильные окислители, такие как H_2O_2 , HNO_3 , Cl_2 , окисляют железо(II) до железа(III):



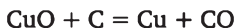
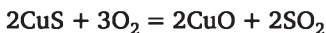
Медь и цинк

Семейство d -элементов четвертого периода завершают медь и цинк. Атомы обоих элементов имеют максимальное число электронов на $3d$ -подуровне, т. е. по 10 электронов. При этом у меди внешний $4s$ -подуровень заселен лишь одним электроном:



Из электронной структуры меди очевидно, что $3d$ -подуровень, заселенный 10 электронами, имеет меньшую энергию, чем подуровень $4s$. Эта последовательность сохраняется у всех последующих элементов. Спаренные электроны $3d$ -подуровня почти утрачивают способность участвовать в образовании химических связей. Атом меди еще может отдавать один или два электрона с этого подуровня и проявляет не только степень окисления +1, но и +2 и даже +3. Атом цинка отдает только два электрона с подуровня $4s$ и проявляет в соединениях только степень окисления +2.

Медь. В природе медь находится главным образом в виде соединений с серой (CuS , Cu_2S), но встречается и в самородном состоянии. Один из хорошо известных минералов меди — малахит представляет собой основной карбонат $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Сульфиды меди при обжиге — сильном нагревании в присутствии кислорода — образуют оксид CuO , который восстанавливают углем:



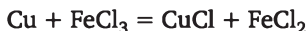
В лабораторных условиях оксид меди восстанавливают водородом.

Медь относится к малоактивным металлам. В электрохимическом ряду она расположена правее водорода. С разбавленными кислотами, анионы которых не проявляют окислительных свойств, медь не реаги-

рует, так как не восстанавливает водород. Разбавленной азотной кислотой медь окисляется до нитрата:



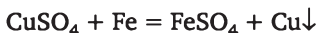
Достаточно сильными окислителями для окисления меди оказываются соли железа(III). Травление медного слоя на какой-либо поверхности хлоридом железа(III) применяют для нанесения рисунка. Реакция идет только на участках поверхности, не защищенных специальным покрытием:



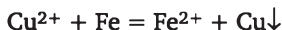
Двухвалентная медь образует растворимые в воде галогениды, сульфат, нитрат, ацетат. Растворы солей меди(II) синего цвета. Это окраска гидратированного иона Cu^{2+} . Такая же окраска и у кристаллогидратов солей меди, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Эта соль называется медный купорос. Гидроксид меди осаждается из раствора соли в виде голубого осадка. Этот осадок при нагревании менее чем до 100°C чернеет, превращаясь в оксид меди. Такое поведение можно сравнить с разложением угольной кислоты на углекислый газ и воду, но в случае угольной кислоты нагревание вообще не требуется.

Одновалентная медь образует или нерастворимые соли (CuCl , CuI), или комплексные соединения типа $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Ионы меди проявляют окислительное действие к металлам, стоящим в электрохимическом ряду левее:



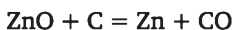
или



В результате реакции медь в виде розоватого слоя осаждается на поверхности железного изделия.

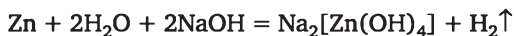
Цинк. Это последний элемент в ряду *d*-элементов четвертого периода. Он утрачивает некоторые характерные свойства *d*-элементов: в сложных веществах имеет только одну степень окисления + 2 и образует неокрашенные соединения. Оксид цинка ZnO , гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и соли с неокрашенными анионами бесцветны. На другие *d*-элементы цинк похож способностью образовывать устойчивые комплексные соединения, например состава $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ и $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$.

В природе цинк встречается в составе ряда минералов, среди которых цинкит ZnO и цинковая обманка ZnS . Металл получают из цинкита восстановлением углем:



При температуре процесса восстановления цинк получается в парообразном состоянии и конденсируется в мельчайший порошок — цинковую пыль. Применяют цинк для производства химических источников тока, покрытия поверхности железа (оцинкованная жечь) и в составе сплавов (латунь содержит медь и до 50 % цинка). Оксид цинка применяют в качестве белого пигмента в белой краске, которая так и называется «цинковые белила».

Среди металлов *d*-блока цинк оказывается одним из наиболее активных. В целом в ряду *d*-элементов от скандия к меди активность металлов понижается, но при переходе к последнему элементу ряда — цинку наблюдается резкое повышение активности. Он реагирует с разбавленными кислотами (HCl, H₂SO₄) с выделением водорода. Эту реакцию используют в лабораторных условиях для получения водорода. В присутствии щелочи цинк восстанавливает водород даже из воды. Этому способствует образование растворимого в воде комплексного соединения:



Гидроксид цинка характеризуется амфотерными свойствами. Он легко реагирует как с кислотами, так и с щелочами. Растворимые соли цинка образуют кристаллогидраты, например: ZnSO₄·7H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O и др.

Вопросы и задания

1. Каково электронное строение *d*-элементов?
2. Охарактеризуйте окислительно-восстановительные свойства металлов *d*-блока и их соединений.
3. Как изменяется химическая активность *d*-элементов в периоде слева направо?
4. Напишите две реакции титана с серной кислотой.
5. Напишите реакцию алюминотермического получения железа из магнетита.
6. Напишите реакции окисления железа соединением меди и окисления меди соединением железа.
7. Напишите реакции цинка и гидроксида цинка с раствором щелочи.

Глава 6

НЕМЕТАЛЛЫ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- общие физические и химические свойства неметаллов;
- общие методы получения неметаллов;
- типичные свойства водорода и неметаллов IV—VII групп Периодической таблицы;

- классификацию и номенклатуру соединений неметаллов;

уметь

- определять принадлежность химического элемента к металлам или неметаллам;
 - составлять уравнения реакций неметаллов с кислотами, другими неметаллами и металлами, обменных и окислительно-восстановительных реакций оксидов и кислот.
-

6.1. Общая характеристика

К неметаллам относится сравнительно небольшое число химических элементов — 23. Из них водород и гелий принадлежат *s*-блоку Периодической таблицы, все остальные — *p*-блоку. Среди неметаллов шесть элементов группы VIIIA, не образующих в природе химических соединений, поэтому называемых *благородными газами* (по аналогии с золотом, платиной и некоторыми другими химически стойкими металлами). Внутри *p*-блока неметаллы находятся выше диагонали, проходящей через элементы B, Si, As, Te, At. Элементы, расположенные на диагонали, проявляют признаки металличности, поэтому называются *металлоидами*. Они входят в число 23 неметаллов. Только один неметалл, германий, находится в таблице ниже диагонали.

В природе неметаллы имеются в значительно большем количестве, чем металлы. В целом во Вселенной водород и гелий составляют около 99 % всей массы вещества (не считая так называемой невидимой массы, природа которой неизвестна). В земной коре в результате процессов, сопровождавших образование нашей планеты, содержание самых легких элементов: водорода и гелия — резко уменьшилось. Поэтому доля неметаллов в сумме снизилась до 75 %. На первое место по общему содержанию выходит кислород, за ним идет кремний; 1 %

приходится на водород (включая гидросферу), а остальные неметаллы составляют лишь 0,4 % массы земной коры. В виде простых веществ (наряду с минералами сложного состава) в земной коре присутствуют углерод и сера, а в атмосфере в газообразном состоянии — кислород, азот и благородные газы.

Роль неметаллов в природе определяется прежде всего тем, что именно они образуют важнейшие вещества жизни — белки, нуклеотиды, углеводы, жиры. Поэтому соответствующие элементы: углерод, водород, кислород, азот, серу и фосфор — объединяют под общим названием *органогены*.

В практической деятельности человек постоянно сталкивается со сложным и противоречивым влиянием химических элементов и их соединений на условия своей жизни. Можно привести бесчисленное множество примеров. Вот некоторые из них.

1. Уголь и химические соединения углерода незаменимы как источник энергии, но образующийся при сжигании углекислый газ постепенно накапливается в атмосфере и начинает опасным образом влиять на климат: происходит глобальное потепление, ведущее к множеству нежелательных последствий. Однако углекислый газ вовсе не является принципиально вредным веществом. Он необходим растениям для синтеза органических веществ, для их роста.

2. Кислород необходим для жизни не только как элемент в составе органических веществ, но и как простое вещество для осуществления процессов окисления в клетках живых существ. Однако в разных отраслях промышленности приходится производить много веществ, неустойчивых к действию кислорода, и разрабатывать способы их защиты от атмосферного кислорода. Кроме того, атмосферный кислород является опасным фактором возникновения такого ужасного бедствия, как пожары.

3. Сера необходима не только как элемент белков, но и как составная часть множества химикатов. Одной только серной кислоты производится десятки миллионов тонн. В то же время большие проблемы вызывает попадание оксида серы(IV) в атмосферу, так как сжигаемый каменный уголь всегда содержит примесь соединений серы. Далее оксид серы(IV) окисляется до оксида серы(VI), а последний, соединяясь с водой, образует серную кислоту, выпадающую на землю в виде кислых дождей. Происходит подкисление воды в водоемах, ведущее к гибели многих видов рыб.

Рассмотрим важнейшие общие свойства неметаллов.

Почти у всех неметаллов на валентных *s*- и *p*-подуровнях находится не менее половины от максимального числа электронов, равного восьми. Исклучение составляет атом бора, имеющий лишь три электрона. Достаточно высокая заселенность валентных орбиталей электронами обуславливает более высокую электроотрицательность неметаллов по сравнению с металлами. Она повышается при переходе от группы IVA к группе VIIA. К элементам группы VIIIA: гелию, неону и аргону —

понятие электроотрицательности не применяется, так как они не образуют химических связей. Наибольшая электроотрицательность у фтора ($\chi = 4$), а наименьшая среди неметаллов у бора и кремния ($\chi = 1,8$). Атомы неметаллов между собой образуют ковалентные связи (полярные и неполярные), а с металлами — преимущественно ионные связи.

Типичная валентность неметаллов второго периода равна числу неспаренных электронов у соответствующих атомов. В случае бора и углерода все валентные электроны могут становиться неспаренными, чем и обусловлена валентность бора — 3 и углерода — 4. У азота, кислорода и фтора число неспаренных электронов последовательно уменьшается, и валентность понижается до 3, 2 и 1 соответственно. Это видно на примере водородных соединений: CH_4 , NH_3 , H_2O , HF . Важные особенности в валентных состояниях проявляют элементы третьего периода. У них появляется свободный $3d$ -подуровень, доступный для перехода электронов в возбужденное состояние. Благодаря этому могут возникать состояния с высшей валентностью, численно равной номеру группы. Однако устойчивы эти состояния только в соединениях с кислородом и фтором.

Кислородные соединения неметаллов проявляют кислотные свойства. Оксиды реагируют с водой с образованием кислот. Поведение водородных соединений неметаллов более разнообразно. Они могут быть как сильными (HCl), так и слабыми (H_2S) кислотами, основаниями (NH_3) или не проявлять обычных кислотно-основных свойств (углеводороды).

Вопросы и задания

1. Охарактеризуйте положение неметаллов в Периодической таблице.
2. Каким блокам принадлежат элементы-неметаллы?
3. Как изменяются неметаллические свойства по периодам и группам Периодической таблицы?
4. Перечислите важнейшие общие свойства неметаллов.
5. Какие свойства характерны для кислородных соединений неметаллов?

6.2. Водород

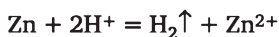
Первый элемент Периодической таблицы — водород имеет простейшее электронное строение: $1s^1$ (подробнее о строении атома водорода см. параграф 1.3).

По значению относительной электроотрицательности ($\chi = 2,2$) водород стоит ниже почти всех неметаллов, кроме кремния, но выше большинства металлов. Из электронной формулы водорода очевидно, что он должен быть одновалентным, и это подтверждают все данные, приведенные выше. Водород образует молекулярные соединения с неметаллами (H_2O , HCl , CH_4) и ионные соединения с металлами (NaNH_2 , CaH_2). Водород, связанный с наиболее электроотрицательными элементами: фтором, кислородом и азотом — образует дополнительные водородные связи (см. параграф 2.6).

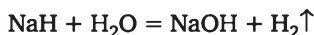
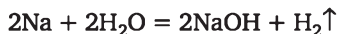
Уникальные свойства имеет ион водорода. Это субатомная частица протон p^+ , которая не может находиться в веществах и растворах в свободном виде. Протон всегда присоединяется к другим атомам и молекулам. В водных растворах кислот он переходит от молекул кислоты к молекулам воды с самой большой скоростью, известной в химии; при этом возникают ионы H_3O^+ . Присоединение протона к молекуле ведет к существенному изменению ее электронной структуры и повышению химической активности. Протон оказывается катализатором многих реакций, особенно в органической химии. Во всем этом проявляется исключительность водорода среди других химических элементов.

Водород образует простое вещество H_2 . При обычных условиях это самый легкий (плотность 0,089 г/л при нормальных условиях) газ без цвета и запаха. Растворимость в воде небольшая. Температура кипения водорода одна из самых низких (21,2 К). Хранят водород в стальных баллонах зеленого цвета с двумя красными полосами.

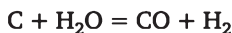
Получение водорода. Известно много реакций, продуктом которых оказывается водород. В лаборатории его получают действием разбавленной серной (1:8) или соляной кислоты на цинк:



Водород образуется также при реакциях активных металлов и их гидридов с водой:

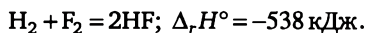


В промышленности водород получают в очень больших количествах в качестве сырья для производства аммиака, хлороводорода и многих органических продуктов. Он используется также как горючий газ в высокотемпературных горелках (температура пламени более 3100 °С). Жидким водородом заполняют баки космических ракет. Для этих целей водород получают реакцией метана с парами воды, разложением метана, реакцией угля с водой при температуре 800 °С:



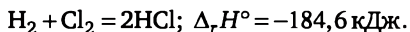
Далее водород очищают от сопутствующих газов. Водород получают также в процессе электролиза водных растворов.

Химические свойства водорода. При обычных условиях водород относительно мало активен, так как в молекулах H_2 высокая энергия связи. Без предварительного инициирования реакции водород реагирует только с фтором:



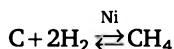
При нагревании, облучении или в присутствии катализаторов водород реагирует с многими простыми и сложными веществами.

В смеси водорода с хлором реакция происходит при кратковременном облучении ультрафиолетовыми лучами. Наблюдается ослепительная вспышка:

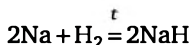


С кислородом водород образует взрывчатую смесь — гремучий газ, но реакция начинается только при поджигании или внесении катализатора.

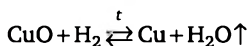
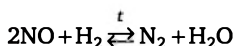
Реакции водорода с другими неметаллами обратимы. При температуре 450 °С водород реагирует с углем в присутствии катализатора:



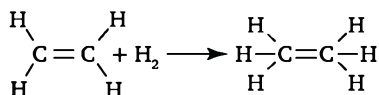
С металлами водород образует бинарные соединения, называемые гидридами:



Водород реагирует с оксидами активных неметаллов и не очень активных металлов:



Водород присоединяется к органическим веществам, имеющим кратные связи:



Многочисленные химические соединения водорода относятся к классам бинарных соединений, кислотам, основаниям, солям, органическим веществам.

Вопросы и задания

1. Химические связи какого типа образует водород?
2. Сравните строение иона водорода и ионов металлов. Чем они отличаются?
3. Какое соединение более устойчиво — фтороводород или хлороводород?
4. Какие свойства проявляют бинарные водородные соединения?
5. Какой объем при нормальных условиях занимает порция водорода, в которой имеется $1,5 \cdot 10^{23}$ атомов?

6.3. Элементы группы VIIA

Элементы группы VIIA Периодической таблицы образуют большое число бинарных солей со всеми металлами; их называют галогенами («рождающие соли»). На внешней оболочке атомы галогенов имеют

два электрона на *s*-подуровне и пять электронов на *p*-подуровне, сохраняя лишь одну вакансию. Этим обусловлена высокая электроотрицательность галогенов. Фтор, как известно, самый электроотрицательный элемент Периодической таблицы. В соединениях с менее электроотрицательными элементами галогены всегда одновалентны. В соединениях с более электроотрицательным кислородом хлор, бром и йод могут быть трех-, пяти- и семивалентными. Некоторые характеристики галогенов приведены в табл. 6.1.

Галогены в природе. В земной коре (вместе с океаном) наиболее распространены фтор и хлор. Массовая доля их превышает 0,01 %. Фтор встречается в виде практически нерастворимых минералов: флюорит CaF_2 , фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, криолит Na_3AlF_6 . Все они имеют важное хозяйственное значение. Для хлора характерно образование растворимых солей. Он встречается в виде хлорида натрия как в природных водах (океаны, моря, соляные озера, источники подземной воды), так и в твердых залежах — минерал галлит. Есть также залежи хлорида калия (сильвин) и смеси хлоридов натрия и калия (сильвинит). Минерал карналлит состоит из хлоридов калия и магния — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бром постоянно сопровождает хлор в тех же водах и минералах, но его содержание в среднем в 300 раз меньше. Добывают бром из некоторых водных бассейнов с большим содержанием солей (Мертвое море, озеро Саки в Крыму и др.). Содержание йода в природе в 1000 раз меньше, чем хлора. Источником получения йода служат вода нефтяных скважин и морские водоросли, концентрирующие йод из окружающей среды. Этот галоген может окисляться кислородом до простого вещества, и его присутствие обнаруживается по запаху на побережьях морей.

Таблица 6.1

Свойства атомов элементов группы VIIA

Элемент	Электронная формула	Электроотрицательность	Валентность
Фтор F	$1s^2 2s^2 2p^5$	4,0	1
Хлор Cl	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	3,0	1, 3, 5, 7
Бром Br	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	2,8	1, 3, 5, 7
Йод I	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	2,5	1, 3, 5, 7

Биологическая роль галогенов. Галогены имеют жизненно важное значение. Фтор как микроэлемент в виде фторапатита входит в состав зубной эмали, а различные другие соединения фтора применяют для профилактики зубных заболеваний. Хлор — необходимый для жизни макроэлемент. В организме человека его более 100 г. Он содержится в биологических жидкостях в виде растворимых солей натрия, калия и др. Его роль заключается в обеспечении необходимой концентрации этих катионов. Ионы хлора безвредны. Но никоим образом нельзя назвать безвредными простое вещество Cl_2 , а также кислородные и органические соединения хлора. Биологическая роль брома оконча-

тельно не установлена. Однако известно, что соединения брома проявляют успокаивающее действие и широко применяются в лекарственных препаратах. Иод — биогенный микроэлемент. Он концентрируется в щитовидной железе. Приблизительно половина общего содержания иода в организме человека (20 мг) находится в этой небольшой по массе железе. В гормонах щитовидной железы иод образует ковалентную связь с углеродом. Недостаток иода вызывает заболевание, называемое зобом. В этом случае назначают препараты, содержащие иод.

Физические свойства галогенов. В виде простых веществ фтор и хлор представляют собой газы, бром — жидкость, иод — твердое вещество. Все галогены — окрашенные вещества (табл. 6.2). Они имеют молекулярную структуру. Поэтому даже иод, находящийся в твердом состоянии, летуч. Мелкие черные кристаллы иода, оставленные на стекле, через некоторое время полностью испаряются. Молекулы всех галогенов двухатомные с ковалентной неполярной связью. Прочность их относительно невелика, чем и обусловлена высокая химическая активность.

Галогены имеют запах, по которому обнаруживается их присутствие в воздухе. Запах хлора известен по выделяющей его хлорной извести, запах иода — по аптечной настойке.

Получение галогенов. Простые вещества получают окислением соединений галогенов с металлами и водородом. Рассмотрим типичные реакции на примере получения хлора. В лаборатории его получают действием соляной кислоты на перманганат калия. При добавлении концентрированной соляной кислоты к кристаллам перманганата калия смесь вспенивается и выделяется зеленоватый газ с резким запахом:



Таблица 6.2

Свойства простых веществ X_2 элементов группы VIIA

Свойство	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Агрегатное состояние	Газообразное	Газообразное	Жидкое	Твердое
Окраска	Светло-желтая	Желто-зеленая	Красно-коричневая	Черная*
Температура плавления, °C	-233,0	-103,0	-7,2	113,7
Температура кипения, °C	-188,0	-34,6	58,8	184,4
Растворимость в воде**, %	Разлагает воду	1,4	3,5	0,03
Энергия связи $\text{X}-\text{X}$, кДж/моль	159	243	193	151

Примечания. * Пары имеют фиолетовую окраску.

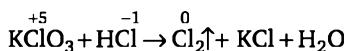
** При температуре 20 °C.

Из-за ядовитости хлора опыт можно проводить не более чем с пятью каплями кислоты в пробирке или на вогнутом стекле. Если заменить соляную кислоту раствором хлорида натрия, то реакция не идет. Но при добавлении к этой смеси капли серной кислоты начинает выделяться хлор.

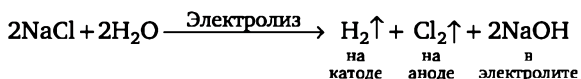
Хлор выделяется также при нагревании черного порошка оксида марганца(IV) с соляной кислотой. Реакция удобна для периодического получения хлора, так как без нагревания она прекращается:



Еще один способ получения хлора основан на реакции между соединениями хлора в положительной и отрицательной степени окисления:

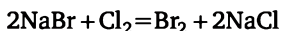


В промышленности хлор получают в больших количествах электролизом раствора хлорида натрия. Кроме хлора при электролизе получают еще два важных для промышленного использования продукта — водород и гидроксид натрия:



Гораздо труднее получить в виде простого вещества фтор. Соединения фтора не могут быть окислены до простого вещества никакими химическими окислителями. Поэтому фтор получают только электролизом расплавленных фторидов.

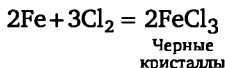
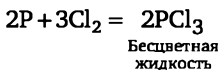
Бром и иод окисляются легче, чем хлор. Как правило, их получают окислением водных растворов бромидов и иодидов газообразным хлором:



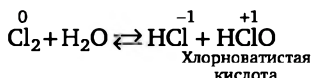
При пропускании хлора через бесцветный раствор бромиды калия или натрия наблюдается постепенно усиливающееся окрашивание раствора от желтого до оранжевого. Окраску дает растворенный в воде бром. При большой концентрации бром начинает собираться на дне в виде красно-бурой жидкости. Раствор имеет неприятный тяжелый запах.

Химические свойства галогенов. Рассмотрим химические свойства хлора как типичного галогена. Под действием ультрафиолетового излучения его молекулы распадаются на атомы. Это способствует дальнейшему быстрому взаимодействию со многими газами — водородом, углеводородами и др.

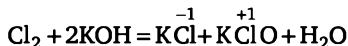
При небольшом нагревании хлор реагирует с разными неметаллами и металлами:



С кислородом хлор не реагирует, но оксиды его можно получить из кислородсодержащих кислот. С водой идет обратимая реакция



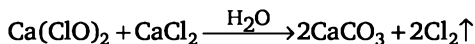
В насыщенном растворе хлора в реакцию вступает приблизительно третья часть от имеющихся молекул. При нейтрализации образующихся кислот равновесие полностью смещается вправо, и образуется смесь солей:



Те же вещества при нагревании раствора до 90 °C реагируют с образованием соединения хлора(V) — хлората калия или бертолетовой соли:

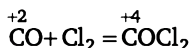


Растворы щелочей используют для поглощения хлора. При реакции хлора с гидроксидом кальция образуется хлорная (белильная) известь в виде белого или сероватого вещества. В составе хлорной извести имеются $CaCl_2$, $Ca(ClO)_2$, $Ca(OH)_2$ и вода. Хлорная известь реагирует даже со слабыми кислотами с выделением хлора:

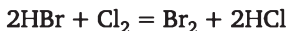


На окислительных свойствах хлорной извести основано ее применение для обеззараживания туалетов и других загрязненных мест.

Хлор не вытесняет кислород из химических соединений. Поэтому условием протекания реакций хлора с оксидами является возможность повышения степени окисления элемента, связанного с кислородом:



Из кислот с хлором реагируют те, анионы которых могут окисляться:



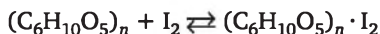
Хлор реагирует с солями, в которых могут окисляться катионы и (или) анионы:





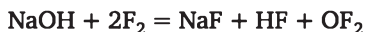
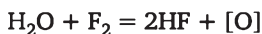
Бром и иод участвуют в аналогичных реакциях, но некоторые из реакций, возможных для хлора, могут не идти из-за более низкой окислительной способности этих галогенов.

Для иода характерна особая реакция — он соединяется с крахмалом с образованием синего продукта, разлагающегося при нагревании:

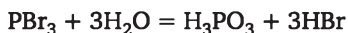
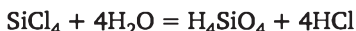


С помощью водного раствора крахмала обнаруживают присутствие иода.

Фтор проявляет сильнейшие окислительные свойства и в отличие от хлора способен разлагать почти все вещества, образуя соединения с составляющими их элементами:



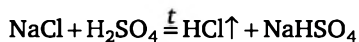
Соединения галогенов. Большинство соединений галогенов с неметаллами имеют молекулярную структуру и представляют собой газы, жидкости или летучие твердые вещества. Хлориды, бромиды и иодиды неметаллов полностью гидролизуются с образованием кислот:



У этих веществ есть старое название — галогенангидриды.

Из соединений с неметаллами наибольшее практическое значение имеют галогеноводороды HF, HCl, HBr, HI. Это газообразные вещества с резким запахом; с парами воды образуют туман — мельчайшие капельки раствора; очень хорошо растворимы в воде. Фтороводород в отличие от остальных галогеноводородов легко превращается в жидкость (температура кипения HF +19,4 °C, HCl –84,9 °C) и неограниченно растворим в воде. Водный раствор фтороводорода называют плавиковой кислотой; водный раствор хлороводорода — соляной кислотой.

Газообразный хлороводород можно получить в лаборатории действием концентрированной серной кислоты на хлорид натрия при нагревании:



Обычно на заводах производят соляную кислоту с массовой долей HCl ~37 %. Это почти насыщенный раствор. Он применяется в качестве сильной, устойчивой и относительно не ядовитой и не опасной кислоты. Все же концентрированная соляная кислота имеет резкий запах, вызывает сильное раздражение дыхательных путей, и ее можно

использовать только в хорошо проветриваемом помещении. Разбавленная кислота (массовая доля < 4 %) запаха почти не имеет, так как все молекулы HCl распадаются на ионы. Желудочный сок содержит от 0,7 до 1,5 % хлороводорода.

Водные растворы остальных галогеноводородов представляют собой сильные кислоты (кроме HF). Растворы галогеноводородов проявляют все характерные свойства кислот. Кроме того, хлороводород, бромоводород и иодоводород восстановители, так как анионы галогенов могут отдавать по одному электрону. Восстановительные свойства галогеноводородов кажутся более сильными, чем восстановительные свойства их солей. Это объясняется тем, что галогеноводороды, являясь восстановителями, одновременно создают кислую среду, усиливающую действие многих окислителей.

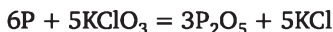
Фтороводород восстановительных свойств не проявляет, но у него есть другое, весьма необычное свойство. Он реагирует с кислородными соединениями, замещая в них O^{2-} и OH^- на F^- . Это наиболее ярко проявляется в разъедающем действии плавиковой кислоты на стекло. В парах фтороводорода стекло делается матовым, а под действием жидкой кислоты его поверхность становится неровной. Происходит химическая реакция:



Для получения соединений галогенов с металлами, т. е. солей, применяют как реакции соединения, так и реакции обмена.

Хлориды, бромиды и иодиды большинства металлов хорошо растворимы в воде. К малорастворимым и практически нерастворимым относятся соли серебра, меди(I), ртути(I), ртути(II), свинца(II). Однако серебро образует хорошо растворимый фторид. Кальций, образующий растворимые соли $CaCl_2$, $CaBr_2$ и CaI_2 , дает практически нерастворимый фторид CaF_2 .

Все кислородсодержащие соединения хлора легко отдают кислород и являются окислителями. Хлорат калия применяют в качестве окислителя в смесях для фейерверков. Например, в смеси фосфора с хлоратом калия (бертолетовой солью) при поджигании идет сильноэкзотермическая реакция



Вопросы и задания

1. Как изменяется электроотрицательность и химическая активность в группе галогенов?
2. В чем сходство между анионами галогенов и атомами благородных газов?
3. Сравните электронные формулы атома аргона и иона Cl^- . Какой вывод можно сделать?
4. С веществами каких классов реагируют галогены?
5. Охарактеризуйте химические свойства галогеноводородов.

6. Напишите шесть реакций получения бромида кальция CaBr_2 из кальция, оксида кальция, гидроксида кальция и карбоната кальция, применяя в качестве реагентов бром Br_2 и бромоводород HBr .

7. Соляная кислота с массовой долей HCl 36 % имеет плотность $1,18 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию хлороводорода.

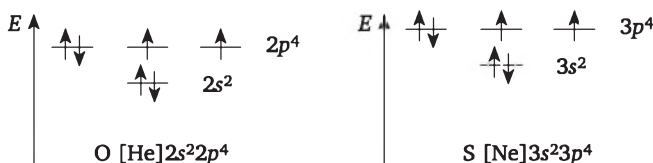
8. Напишите уравнение реакции перманганата калия с хлоридом натрия в растворе, содержащем серную кислоту.

9. Составьте уравнение реакции $\text{KClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

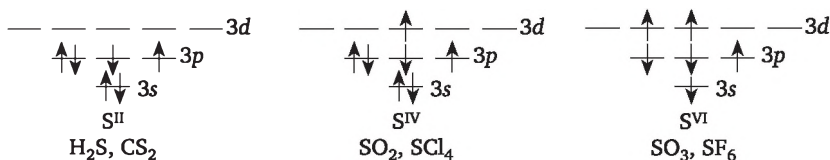
10. Рассмотрите возможность и характер гидролиза галогенидов металлов.

6.4. Элементы группы VIA

Важнейшими неметаллами группы VIA являются кислород и сера. Особое значение в химии и жизни имеет первый элемент группы VIA — кислород. Пожалуй, все согласятся с тем, что слово «кислород» мы слышим или произносим почти ежедневно. Очень важна и сера не только как элемент в составе многих необходимых в хозяйстве веществ, но и как один из элементов, образующих белки. Элементы группы VIA (халькогены) имеют шесть электронов на орбиталях внешнего энергетического уровня, у них остаются две вакансии на p -подуровне и соответственно два неспаренных электрона:



Для всех элементов группы VIA характерно двухвалентное состояние. Валентность кислорода не может повышаться, так как у него нет свободных орбиталей, достаточно близких по энергии к подуровню $2p$. В этом отношении свойства кислорода сходны со свойствами фтора. Сера и все остальные элементы группы VIA имеют свободные d -орбитали на внешнем уровне и в возбужденных состояниях становятся четырех- и шестивалентными:



Состояния повышенной валентности стабилизируются только в соединениях с кислородом, фтором и хлором. В соединениях со всеми другими элементами сера может быть только двухвалентной.

Кислород имеет высокую электроотрицательность ($\chi = 3,5$), занимая второе место после фтора. Электроотрицательность серы значительно

ниже ($\chi = 2,6$). При переходе в группе VIA сверху вниз усиливаются металлические свойства элементов. Кислород, сера и селен в виде простых веществ — неметаллы, теллур — полуметалл, полоний — металл.

Кислород

Кислороду принадлежит особая роль в химии. Два важных класса неорганических веществ — оксиды и гидроксиды — кислородные соединения по определению. Материал, рассмотренный в предшествующих главах, показывает, сколь велика в химии роль воды — кислородного соединения H_2O — в качестве среды (растворителя), в которой протекает множество химических реакций. Именно оксиды оказываются особыми веществами, которые образуют при взаимодействии с водой кислоты и основания. Если представить себе, что при химических исследованиях главнейшим веществом в качестве растворителя оказался бы, например, фтороводород, то фториды выделили бы в особый класс веществ, а оксиды металлов рассматривали бы как разновидность бинарных солей.

Таким образом, особая роль кислорода в значительной мере определяется тем, что с водородом он образует жидкое соединение, в большом количестве имеющееся в природе и играющее неоценимую роль в качестве растворителя.

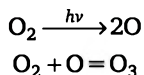
Кислород — самый распространенный элемент в биосфере. Он не только образует воду и кристаллические минералы с кремнием, углеродом, серой, фосфором, металлами, но также в виде простого вещества является составной частью атмосферы. Не менее 60 % массы живых организмов составляет оксид водорода — вода, служащая внутренней средой каждой жизнедеятельной клетки. Кислород входит в состав молекул белков, жиров, углеводов, т. е. всех веществ, образующих живую материю. Наконец, кислород в виде простого вещества O_2 необходим как окислитель для протекания реакций, дающих клеткам необходимую для жизнедеятельности энергию. Хорошо известно, что без поступления кислорода жизнь прекращается за считанные минуты. Это единственное необходимое для жизни простое вещество.

Кислород как элемент образует два простых вещества — кислород (диоксид) O_2 и озон (трикислород) O_3 . Кислород O_2 — бесцветный газ без запаха. При глубоком охлаждении он становится жидкостью голубого цвета (температура кипения $-183^\circ C$).

Издавна считается, что двухвалентные атомы кислорода должны образовывать между собой двойную связь. Тогда у каждого атома появляется по две электронные пары. Но, как показывают исследования, в молекуле кислорода имеются два неспаренных электрона. Это явление, неожиданное для молекулы с четным числом электронов, заставляет полагать, что в молекуле O_2 на самом деле имеется тройная связь, ослабленная наличием двух электронов на орбиталях с повышенной энергией. Из-за этого молекула O_2 по устойчивости подобна молекуле с двойной связью:

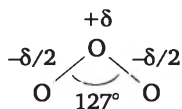


Под действием световой энергии кислород O_2 превращается в озон:



Озон образуется в атмосфере Земли на высоте от 20 до 30 км из кислорода под действием ультрафиолетовых лучей. Он неустойчив, снова распадается, отщепляя атом кислорода. Поэтому содержание озона в атмосфере не увеличивается. Ничтожный по концентрации слой озона поглощает коротковолновые ультрафиолетовые лучи, способные убивать живые клетки и вызывать мутации. Наблюдающееся в последние десятилетия медленное падение содержания озона в атмосфере представляет собой серьезную экологическую проблему.

Молекула озона не менее странная, чем молекула кислорода. Она полярна, и это единственный случай среди молекул простых веществ:



Атом кислорода в вершине угла близок к трехвалентному состоянию, так как, отдав электрон двум другим атомам, сам имеет три неспаренных электрона. На этом примере видно, что у атомов могут возникать валентные состояния, которые трудно предсказать теоретически.

Озон имеет очень резкий и своеобразный запах, который всегда ощущается в физиотерапевтических кабинетах поликлиник и больниц. Здесь он образуется из кислорода под действием излучения кварцевых ламп. При малой концентрации примесь озона в воздухе считается полезной, так как он уничтожает болезнетворные микроорганизмы. Но при концентрации в воздухе выше $0,1 \text{ мг/м}^3$ озон становится весьма опасен, так как разрушает слизистую оболочку легких. Поясним, воздух, содержащий несколько процентов озона, моментально разрушает резиновые шланги.

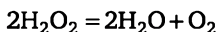
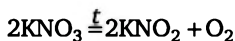
Сопоставляя свойства кислорода O_2 и озона O_3 , можно сделать вывод, что полезны или ядовиты не химические элементы, а образуемые ими вещества, которые тем или иным путем воздействуют на живые организмы.

Получение кислорода. В настоящее время озон все шире применяют вместо хлора для обеззараживания питьевой воды. Для этой цели он производится непосредственно на водопроводных станциях в специальных озонаторах.

В промышленности кислород O_2 в индивидуальном виде получают дробной перегонкой (ректификацией) жидкого воздуха. После доведения до требуемой степени чистоты кислород помещают в газовые баллоны высокого давления, окрашенные в голубой цвет. Можно видеть

связки таких баллонов на автомобильных платформах или на специальных участках больничных территорий.

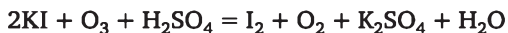
Из сложных веществ кислород невозможно вытеснить ничем, кроме фтора, но на практике такой способ получения не применяется — слишком трудно работать с химически активным фтором. Поэтому лабораторные способы получения кислорода основаны на термическом разложении некоторых солей кислородсодержащих кислот, а также перекиси водорода:



Химические свойства кислорода. Кислород действует как окислитель по отношению ко всем элементам, кроме фтора. Он реагирует с большинством веществ, атомы которых могут образовать связи с кислородом. При обычных условиях химическая активность кислорода невелика, и это очень важно для жизни. Все органические вещества, в том числе и входящие в состав живых организмов, способны окисляться кислородом до углекислого газа и воды. Если бы эти реакции шли быстро, то жизнь в кислородной атмосфере была бы невозможна. На самом деле кислород не только не убивает живые организмы, но и необходим для них. Он окисляет глюкозу, продукты расщепления жиров и некоторые другие вещества, служащие источниками энергии для жизнедеятельности клеток. Но осуществляются эти реакции только при участии специальных белковых катализаторов — ферментов.

С участием кислорода идут реакции горения и окисления. Горение — это быстрая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества энергии. Скорость горения зависит от содержания кислорода в газовой смеси. Известно, что тлеющий на воздухе уголь ярко загорается в кислороде. Ускорить реакцию горения можно путем использования обогащенной кислородом смеси либо принудительной подачи обычного воздуха в зону горения.

Обычно как кислород O_2 , так и озон O_3 окисляют вещества до одних и тех же конечных продуктов, но озон реагирует во много раз быстрее. Подкисленный раствор иодида калия постепенно желтеет вследствие окисления ионов I^- кислородом и выделения иода. Озон с тем же раствором реагирует очень быстро:

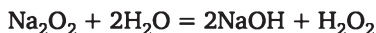


Эта реакция применяется для качественного и количественного определения озона.

В большинстве химических реакций с простыми и сложными веществами кислород O_2 восстанавливается до степени окисления -2 . Однако есть необычные реакции. С некоторыми активными металлами

кислород образует пероксиды, например Na_2O_2 , содержащие ионы O_2^{2-} , в которых атомы кислорода соединены между собой и имеют степень окисления -1 .

При гидролизе пероксида натрия образуется перекись водорода:



Соединения кислорода. Важнейшие типы соединений кислорода представлены на рис. 6.1.

Свойства кислородных соединений подробно рассмотрены в параграфах, посвященных остальным химическим элементам, а также отчасти — в предыдущих главах (кислоты, основания и др.). Здесь же остановимся еще раз на свойствах воды и пероксида водорода.

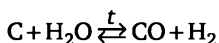
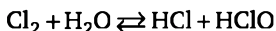
Вода. Это вещество имеет целый комплекс необычных (аномальных) физических свойств. Она расширяется при охлаждении от $+4$ до 0°C и далее при превращении в лед. У воды наиболее высокая температура кипения среди легких молекулярных веществ. Вода имеет очень большую теплоемкость и поэтому в природе аккумулирует много теплоты. Этим определяется климат побережий морей и океанов. Вода является прекрасным растворителем благодаря полярности молекул H_2O и их способности образовывать водородные связи (см. выше). Молекулы воды реагируют между собой с переносом протона, вследствие чего у воды появляется электрическая проводимость.



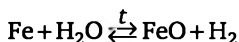
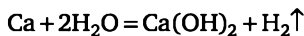
Рис. 6.1. Классификация соединений кислорода

Рассмотрим типичные химические реакции воды с веществами разных классов:

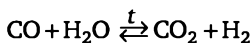
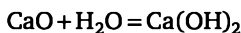
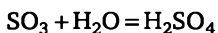
- реакции с неметаллами



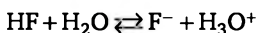
- реакции с металлами



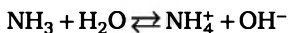
- реакции с оксидами



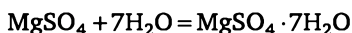
- реакции с кислотами



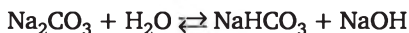
- реакции с основаниями



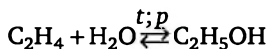
- реакции с солями — гидратация



- и гидролиз



Органические вещества присоединяют воду по кратным связям:



Пероксид водорода. Кислород и водород образуют еще одно соединение — пероксид (перекись) водорода H_2O_2 . Это бесцветная жидкость, более плотная, чем вода; неограниченно смешивается с водой. В аптеках пероксид водорода продается в виде 3%-ного раствора, а для химических целей обычно используют 30%-ный раствор, называемый пергидроль. Разбавленный пероксид водорода действует как кровеостанавливающее средство, а пергидроль сильно повреждает кожу, тотчас оставляя белые пятна. Важнейшее свойство пероксида водорода — неустойчивость к разложению на воду и кислород. Этим объясняются его окислительные свойства. Чистое вещество разлагается медленно. Ионы металлов в растворах и некоторые гетерогенные катализаторы сильно ускоряют разложение H_2O_2 .

Пероксид водорода проявляет окислительно-восстановительную двойственность: действует как сильный окислитель в кислой и щелочной средах, но может и окисляться с выделением O_2 .

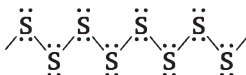
Сера

Из группы VIA также широко известен химический элемент сера. Кто не слышал о таких веществах, как серная кислота, сероводород, просто сера (желтое хрупкое вещество)?

На практике применяют множество неорганических (сульфаты, сульфиды) и органических (хлорамин $C_6H_5SO_2NCl_2$, стрептоцид $C_6H_8O_2N_2S$) соединений серы. Сера всегда входит в состав белков. Общая масса серы в организме человека — 120 г. Следует иметь в виду, что корень «сер-» (лат. *serum* — сыворотка) встречается и в названиях веществ, не содержащих серы (серин, серотонин).

Свойства серы сильно отличаются от свойств кислорода, но имеется и важное сходство: в соединениях с большинством химических элементов и кислород, и сера двухвалентны. Атом серы может переходить в четырех- и шестивалентное состояние. В этих состояниях сера почти всегда связана с более электроотрицательными атомами кислорода, фтора, хлора и проявляет положительные степени окисления.

Одним из характерных свойств серы является способность ее атомов соединяться в цепочки:



Если кислород образует цепочки не более чем из трех атомов (догадываетесь? Это озон), то сера при определенных условиях дает цепочки из сотен тысяч атомов. Два связанных атома серы — $S-S$ — часто служат перемычкой внутри белковой молекулы.

Нахождение в природе серы. Сера — весьма распространенный элемент биосферы. Она образует залежи соединений с металлами: пирит FeS_2 , халькопирит $CuFeS_2$ и др. В природе есть как растворимые, так и нерастворимые соли серной кислоты, например: гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, мирабилит $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Известны и богатые залежи самородной серы, т. е. простого вещества. В значительном количестве сера содержится в органических остатках (каменный уголь, нефть). Растения в достаточном количестве находят серу в окружающей среде, и в применении удобрений, содержащих серу, необходимость не возникает.

Физические свойства серы. Обычная сера — желтое хрупкое вещество, состоящее из молекул S_8 . Это циклические молекулы, по форме напоминающие корону (рис. 6.2). Встречаются красивые кристаллы природной серы в местах выхода вулканических газов (Камчатка, Курильские острова). Температура плавления серы $119^\circ C$, температура кипения $444,6^\circ C$. Сера не растворяется в воде, но растворяется в сероуглероде и бензоле.

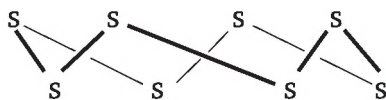
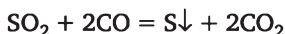
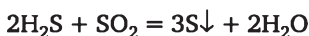


Рис. 6.2. Строение молекулы серы

Выше температуры плавления сера постепенно темнеет и при 250 °С превращается в вязкую массу, состоящую из очень длинных цепочек S_n . При быстром охлаждении расплава (для этого его выливают в холодную воду) получают резинообразную пластическую серу. В этом состоянии сера неустойчива и довольно быстро затвердевает, образуя обычные молекулы S_8 .

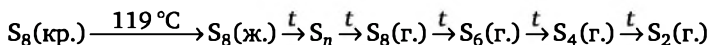
Получение серы. Серу добывают непосредственно из природных месторождений. Известно также много реакций, при которых она выделяется из сложных веществ:



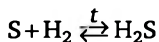
Последнюю реакцию применяют для очистки продуктов сжигания топлива от примеси оксида серы(IV).

Применение серы. Большое количество серы идет на производство серной кислоты. Реакцией серы с каучуком получают резину. Порошок серы применяют против некоторых вредителей растений и для лечения животных. Для человека сера относительно безвредна.

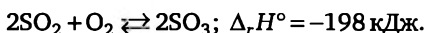
Химические свойства серы. Химические превращения серы происходят главным образом при нагревании. Без участия других реагентов сера образует целый ряд разных молекул:



Сера соединяется почти со всеми неметаллами. Реакция с водородом обратима:



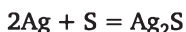
На воздухе и в кислороде сера горит голубым пламенем:



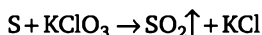
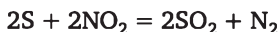
При горении серы температура превышает 800 °С, вследствие чего равновесие второй реакции сильно смещается влево, и лишь около 5 % серы превращается в SO_3 .

С металлами сера реагирует с выделением большого количества теплоты. При поджигании смеси порошков серы и цинка происходит яркая вспышка. С некоторыми тяжелыми металлами сера реаги-

рует легче, чем кислород. Серебро устойчиво к действию кислорода, но в смеси с серой без нагревания образует сульфид бурого цвета:



Сера реагирует с оксидами, кислотами и солями, проявляющими сильное окислительное действие:



Составьте уравнения двух последних реакций.

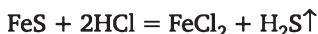
При нагревании с раствором щелочи сера реагирует по такому же типу, как галогены:



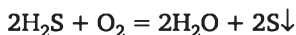
Объясните сущность превращения серы в последней реакции; составьте уравнение.

Соединения серы. *Сероводород.* Одним из наиболее важных соединений двухвалентной серы является сероводород H_2S , так как в качестве его замещенных производных можно рассматривать все сульфиды металлов и многие органические соединения серы. Сероводород — бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц. Коэффициент растворимости сероводорода в воде при температуре 20°C равен 2,58. Сероводород ядовит, его предельно допустимое содержание в воздухе $0,01 \text{ мг/м}^3$. Тем не менее минеральные воды, содержащие сероводород, применяют в лечебных целях. В помещениях с сероводородными ваннами ощущается сильный запах сероводорода. Молекула сероводорода по строению похожа на молекулу воды. Водородные связи между молекулами H_2S не образуются, поэтому вещество является газом в отличие от воды.

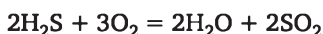
Сероводород обычно получают действием соляной кислоты на твердый сульфид железа(II):



Сероводород является восстановителем и слабой кислотой. При реакции с кислородом может образовать серу или оксид серы(IV) — при недостатке кислорода:



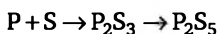
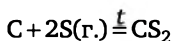
при избытке кислорода:



При нейтрализации водного раствора сероводорода щелочами образуются средние и кислые соли. Для получения сульфидов металлов применяют не только реакции нейтрализации, но и реакции соединения серы с металлами. Обменные реакции растворимых сульфидов натрия и калия с солями других металлов применяют для получения сульфидов, не растворимых в воде.

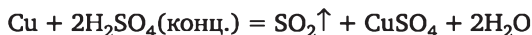
В воде хорошо растворимы сульфиды щелочных металлов и аммония. Остальные сульфиды при обменных реакциях образуют осадки, причем некоторые из них имеют характерную окраску: FeS, CuS — черные, CdS — желтый, ZnS — белый, Sb₂S₃ — оранжевый. Сульфид цинка дает свечение (люминесценцию) при воздействии потока электронов («электронного луча»), его используют для покрытия экранов черно-белых телевизоров. Сульфид кадмия применяют в качестве желтого пигмента в красках для живописи. Растворимые сульфиды сильно гидролизуются. Растворы имеют запах сероводорода. Некоторые сульфиды полностью разлагаются водой.

Неметаллы, менее электроотрицательные, чем сера, тоже образуют сульфиды, которые можно получить с помощью реакций соединения:

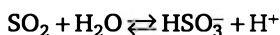


Сероуглерод CS₂ используют как растворитель. Сульфиды фосфора находят применение в качестве самовоспламеняющихся веществ.

Соединения серы (IV). В четырехвалентном состоянии сера находится в соединениях с кислородом. Оксид серы (IV), или сернистый газ, образуется при горении серы и обжиге сульфидов. В лаборатории его получают действием сильной кислоты на раствор сульфита натрия или концентрированной серной кислоты на медь:



Оксид серы (IV) — бесцветный газ, обладающий неприятным удушливым запахом, который появляется, в частности, при горении каменного угля, всегда содержащего серу. С водой оксид SO₂ образует сильную, но неустойчивую сернистую кислоту H₂SO₃; она проявляет себя как кислота средней силы:



Сернистый газ, его растворы и соли сернистой кислоты — сульфиты и гидросульфиты — проявляют преимущественно восстановительные свойства. Это можно подтвердить реакцией с иодом, сопровождающейся обесцвечиванием последнего:

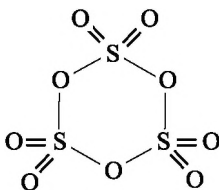


Сульфиты и гидросульфиты в качестве восстановителей широко используют в текстильной и бумажной промышленности.

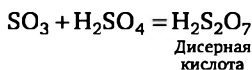
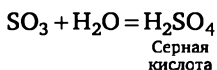
Соединения серы(VI). В шестивалентном состоянии сера образует соединения только с кислородом и фтором (SF_6). Все соединения серы(IV) реагируют с кислородом и другими окислителями, превращаясь в соединения серы(VI). Поэтому в природе в больших количествах встречаются соединения серы(II) и серы(VI), а соединения серы(IV) — лишь как временные, промежуточные вещества, подвергающиеся дальнейшим превращениям. Например, сернистый газ, попадающий в атмосферу при сжигании каменного угля, постепенно окисляется кислородом и превращается в опасную для растений и животных серную кислоту. Если бы был налажен процесс очистки дыма от SO_2 с выделением серы в виде простого вещества, то не потребовалось бы добывать ископаемое сырье, служащее для производства серной кислоты, и было бы значительно улучшено состояние окружающей среды.

Оксид серы(VI), или серный ангидрид SO_3 , образуется при сгорании серы в качестве примеси, так как главным продуктом сгорания является SO_2 . Далее SO_2 окисляют при температуре не выше 500°C с применением катализатора. Из многих известных катализаторов в промышленности применяют оксид ванадия V_2O_5 . Хорошо очищенная от воды и других нежелательных примесей смесь оксида серы(IV) с воздухом проходит через контактный аппарат, заполненный катализатором, где и образуется оксид серы(VI).

В газообразном состоянии это вещество состоит из плоских молекул. Оно активно участвует в реакциях присоединения по одной из имеющихся двойных связей. В частности, при охлаждении оксид SO_3 образует различные олигомеры, т. е. продукты соединения небольшого числа молекул между собой, например $(\text{SO}_3)_3$:



Наибольшее значение имеют реакции соединения SO_3 с водой и серной кислотой:

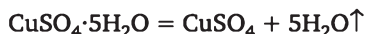


Серную кислоту не получают прямым взаимодействием оксида серы(VI) с водой, так как при этом образуется стойкий туман из мель-

чайших капелек H_2SO_4 . Сначала оксид SO_3 растворяют в серной кислоте с образованием олеума. Это раствор, содержащий кроме SO_3 дисерную кислоту. Затем, смешивая олеум с водой, получают серную кислоту желаемой концентрации, так как $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ реагирует с водой, превращаясь в H_2SO_4 . Серная кислота — один из важнейших продуктов химической промышленности, производимый ежегодно в количестве десятков миллионов тонн.

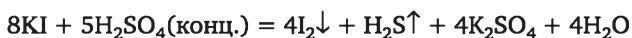
Серная кислота устойчивая, сильная и нелетучая. Такого сочетания свойств нет ни у одной другой кислоты. В индивидуальном состоянии это тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость, которую раньше называли купоросным маслом. Она обжигает и разрушает кожные покровы тела и поэтому очень опасна. Однако действие ее не мгновенно. Кислоту, попавшую на тело, немедленно смывают большим количеством холодной воды, и после этого никаких следов не остается.

Концентрированная серная кислота проявляет сильное водоотнимающее действие, связывая воду в гидраты $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Если в закрытом объеме поместить кристаллогидрат, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и отдельно H_2SO_4 в стеклянном сосуде, то последняя будет поглощать пары воды из воздуха. Это приводит к обезвоживанию кристаллогидрата:



Концентрированная серная кислота разрушает многие материалы: ткани из хлопка, шелка, шерсти, синтетические ткани. Поэтому работать с серной кислотой следует очень аккуратно. Часто возникает необходимость применения водных растворов серной кислоты, называемых разбавленной серной кислотой. При их приготовлении *концентрированную серную кислоту медленно вливают в воду*. В противном случае (при вливании воды в концентрированную серную кислоту) вода остается на поверхности более плотной кислоты и вскипает. Жидкость, содержащая кислоту, разбрызгивается.

Концентрированная серная кислота проявляет умеренно сильные окислительные свойства. Она реагирует с медью (см. выше) и выделяет иод из солей:



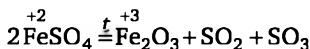
Гораздо более сильным окислителем является аналог серной кислоты — селеновая кислота H_2SeO_4 , окисляющая даже золото.

В разбавленной серной кислоте проявляются окислительные свойства не серы, а ионов водорода. Поэтому металлы реагируют с ней с выделением водорода. Большинство солей серной кислоты растворимы в воде и образуют кристаллогидраты.

Реактивом для обнаружения серной кислоты и ее солей в растворах служит хлорид бария, образующий белый осадок BaSO_4 , не растворимый в кислотах. Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов термически устойчивы. Сульфаты большинства других металлов при

нагревании разлагаются с выделением оксидов серы. Если температура разложения ниже 750 °С, то преобладает оксид серы(VI), если выше — оксид серы(IV) и кислород.

Некоторые ионы металлов при разложении соли могут окисляться:



Различные сульфаты широко применяют в медицине. Частично обезвоженный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ служит для наложения жестких повязок при переломах костей. Водная кашица соли быстро затвердевает вследствие связывания воды:



Сульфат бария в виде сметанообразной суспензии в воде применяют при рентгеноскопии желудка, так как атомы тяжелого элемента бария эффективно поглощают рентгеновские лучи. Эта соль в данном случае выбрана потому, что она не растворяется в воде и не реагирует с соляной кислотой желудочного сока. Раствор сульфата магния MgSO_4 (магнезия) используют для инъекций как средство, быстро понижающее артериальное давление.

Вопросы и задания

1. Напишите полные электронные формулы кислорода и серы.
2. Какие валентности проявляют атомы кислорода и серы?
3. Какие простые вещества образует кислород?
4. Может ли кислород иметь положительную степень окисления? При утвердительном ответе приведите пример.
5. Оксид металла содержит 33,3 % кислорода. Определите металл.
6. Составьте уравнения реакций:



Для каждой реакции укажите роль H_2O_2 .

7. Найдите в представленном выше материале пример гетерогенного катализатора разложения пероксида водорода.
8. Приведите пример соединения серы, проявляющего окислительно-восстановительную двойственность.
9. В каких условиях продукты сгорания серы содержат большую долю SO_3 : при горении на воздухе или в кислороде?
10. Напишите уравнения реакций, протекающих при постепенном добавлении гидроксида натрия к раствору сероводорода.
11. Напишите уравнение реакции получения сульфида железа(II) с применением сульфида натрия и серы.
12. С помощью какого реактива можно различить растворы сульфида натрия, сульфата натрия и сульфата алюминия?
13. Напишите уравнения реакций термического разложения сульфатов алюминия (температура разложения 770 °С) и железа(III) (температура разложения 480 °С).

14. По таблице растворимости солей установите, какие металлы образуют с серной кислотой нерастворимые соли.

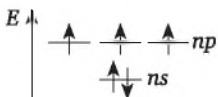
15. Напишите уравнения реакций гидролиза сульфидов K_2S и Al_2S_3 .

6.5. Элементы группы VA

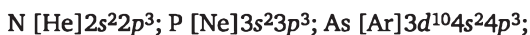
В группе VA пять химических элементов: азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Все они устойчивы, причем висмут оказывается последним устойчивым элементом в Периодической таблице. Наибольшее значение в этой группе имеют необходимые для жизни элементы азот и фосфор.

Мышьяк, сурьму и висмут объединяют в подгруппу мышьяка. Эти элементы гораздо меньше распространены в природе и не имеют такого важного значения, как азот и фосфор. Мышьяк и сурьму добавляют в некоторые виды сплавов, применяют в полупроводниковых материалах. Мышьяк известен также как элемент, образующий очень ядовитые химические соединения. Оксид мышьяка As_2O_3 (белый мышьяк) используют в стоматологии. Висмут входит в состав особо легкоплавких сплавов вместе с кадмием, оловом и свинцом. Известны лекарственные препараты обволакивающего действия на основе соединений висмута, их применяют при язвенной болезни желудка.

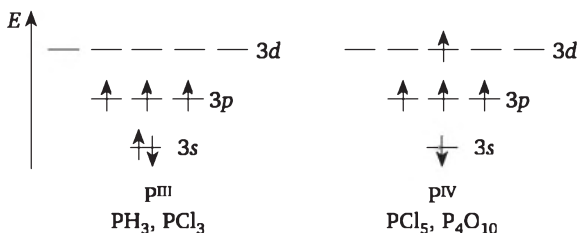
Внешние энергетические уровни атомов группы VA далеки от максимальной заселенности электронами. На внешнем p -подуровне все их электроны неспаренные:



Сокращенные электронные формулы атомов элементов группы VA следующие:



Поэтому для всех элементов группы VA типично трехвалентное состояние. Все элементы группы, кроме азота, имеют незаполненный внешний nd -подуровень и могут переходить в пятивалентное состояние:



Элементы группы VA менее электроотрицательны, чем халькогены и галогены. Но азот с относительной электроотрицательностью $\chi = 3,0$ все же стоит на третьем месте после фтора и кислорода. Электроотрицательность фосфора ($\chi = 2,3$) значительно ниже и лишь немного превышает электроотрицательность водорода.

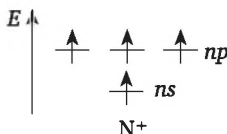
При переходе в группе сверху вниз усиливаются металлические свойства простых веществ. Азот и фосфор — неметаллы. Мышьак образует неметаллический желтый мышьяк (неустойчивый) и металлический серый мышьяк. У сурьмы и висмута преобладают металлические свойства. Висмут отличается от остальных элементов группы неустойчивостью пентавалентного состояния. Оксид Bi_2O_5 и висмутат натрия NaBiO_3 очень сильные окислители.

Азот

Считается, что азот открыт в 1772 г. почти одновременно несколькими учеными как газ, содержащийся в воздухе, но не поддерживающий дыхания. Название элемента происходит от греч. *α* — отрицательная приставка, *ζωέ* — жизнь («безжизненный»). Такую оценку азота можно считать справедливой только в отношении простого вещества, но азот как элемент необходим для жизни, так как вместе с углеродом, водородом и кислородом он образует белки и другие жизненно важные вещества. В организме человека содержится в среднем 1,8 кг азота.

Азот довольно широко распространен в биосфере. Наибольшее количество азота находится в виде простого вещества N_2 в воздухе. Твердых минералов у азота почти нет. Лишь в исключительно сухой пустыне на севере Чили найдены залежи нитрата натрия, названного чилийской селитрой. Значительное количество азота содержится в биомассе растений и животных и в органических остатках (каменный уголь содержит 1,0—1,8 % азота). В обычных условиях на поверхности Земли большая часть азота из отмерших растений постепенно превращается в газообразный азот и переходит в атмосферу. Некоторая доля имеющихся в почве соединений азота вымывается водой и попадает в водоемы. Поэтому растения часто оказываются в условиях недостатка азота, несмотря на то что они окружены богатой азотом атмосферой! Такая ситуация не возникает в случае кислорода, который тоже находится в атмосфере и активно используется растениями и животными. Это различие между азотом и кислородом связано с необыкновенной прочностью молекул N_2 . Они с трудом участвуют как в обычных химических, так и в биохимических реакциях.

По строению атома азот — трехвалентный элемент. В устойчивых соединениях азот, как правило, образует не менее трех химических связей. Однако азот не может повысить свою валентность за счет перехода в возбужденное состояние. Единственная возможность перехода азота в четырехвалентное состояние — это потеря одного электрона:



В таком состоянии азот может находиться только в соединениях с более электроотрицательными элементами — кислородом и фтором.

Атом азота имеет валентную электронную пару на подуровне 2s и как донор (основание) часто образует дополнительную химическую связь по донорно-акцепторному механизму. Примером таких соединений служат соли аммония и комплексные соединения с аммиаком в качестве лиганда. В соединениях с большинством химических элементов азот проявляет отрицательные степени окисления, в соединениях с кислородом — положительные степени окисления, в том числе и +5.

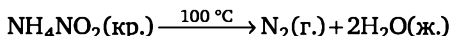
Для азота известно только одно простое вещество N_2 . Молекулы N_2 имеют на два электрона меньше, чем молекулы кислорода:



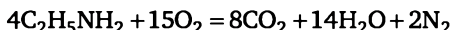
Два дополнительных электрона в молекуле кислорода O_2 уменьшают прочность связи. Связь между атомами азота без этих электронов становится по-настоящему тройной, и молекула N_2 оказывается самой устойчивой и наименее реакционноспособной из всех молекул. Энергия связи в молекуле N_2 составляет 946 кДж/моль.

Прочностью молекул N_2 определяются не только свойства этого вещества, но и поведение химических соединений азота. Они, как правило, не очень устойчивы. Про азот можно сказать, что при каждом удобном случае он стремится выделиться из соединения и образовать простое вещество N_2 .

Получение азота. Лабораторный способ получения азота заключается в разложении нитрита аммония при слабом нагревании как твердого вещества, так и его раствора:

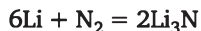
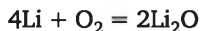


При сгорании органических соединений азота также образуется простое вещество:

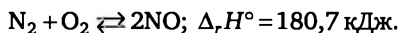


В промышленности азот получают из воздуха ректификацией при низкой температуре (температура кипения азота $-195,8^\circ C$). Используют также азот воздуха после удаления кислорода химическим способом. В этом случае азот содержит примесь благородных газов.

Химические свойства азота. При обычных условиях азот реагирует только с активным металлом литием. На воздухе поверхность металла быстро покрывается смесью оксида и нитрида лития:



С кислородом азот начинает реагировать при нагревании до 2000 °С:



Эта реакция обратимая и эндотермическая. Выход оксида азота(II) составляет лишь несколько процентов. В небольшом количестве оксид NO образуется в атмосфере при грозových разрядах.

Наибольшее практическое значение имеет реакция между азотом и водородом с образованием аммиака, так как он служит основным источником азота для промышленности и сельского хозяйства. Получение соединений азота было трудной проблемой еще в начале XX в. Немецкий химик Ф. Габер (*F. Haber*) внес существенный вклад в решение проблемы связывания атмосферного азота (Нобелевская премия по химии 1918 г.), разработав катализатор для синтеза аммиака — металлическое железо, активированное добавками оксидов алюминия и калия. В 1913 г. был пущен первый завод по производству аммиака, а в настоящее время годовое производство аммиака превышает 100 млн т. Приблизительно столько же азота возвращается в атмосферу за год в результате процессов гниения в почве и сжигания топлива.

В параграфе 3.6 были рассмотрены принципы выбора условий проведения процесса синтеза аммиака. Экономически приемлемое сочетание выхода продукта и скорости его образования может быть достигнуто только при применении катализатора и высокого давления. Теперь на разных аммиачных заводах применяют давление 300—500 атм и температуру около 300 °С. При этом выход аммиака составляет не многим более 10 %. Однако смесь азота и водорода после отделения полученного аммиака снова направляют в контактный аппарат с катализатором, и таким образом доля превращения сырья в аммиак повышается.

В химии уже длительное время изучается возможность получения соединений азота при обычной температуре и обычном давлении, так как применение устройств высокого давления дорого и опасно: они могут взрываться. Известны микроорганизмы — нитробактерии, содержащие фермент нитрогеназу, при участии которого азот восстанавливается в бактериальной клетке, превращаясь в необходимые органические соединения. Но искусственно воспроизвести работу этих чрезвычайно сложных ферментов или похожих на них веществ пока не удается.

Классификация важнейших соединений азота приведена на рис. 6.3.

Соединения азота. Аммиак. Рассмотрим свойства важнейшего соединения азота — аммиака. В лаборатории газообразный аммиак получают из его водного раствора или из растворов солей аммония под действием щелочи:



Аммиак представляет собой бесцветный газ с резким характерным запахом, сжижающийся под давлением ~ 7 атм. У аммиака очень большая растворимость в воде: 700 объемов аммиака в 1 объеме воды при температуре 0°C . Раствор аммиака с массовой долей 10 % называется *нашатырный спирт*. Вдыхание воздуха с небольшой примесью аммиака возбуждающе действует на нервную систему. Это используют для приведения человека в сознание при обмороке.

Молекула аммиака пирамидальная с атомом азота в вершине. Азот находится в sp^3 -гибридном состоянии. Три гибридные орбитали участвуют в образовании связей с водородом, а четвертую занимает неподеленная электронная пара азота:

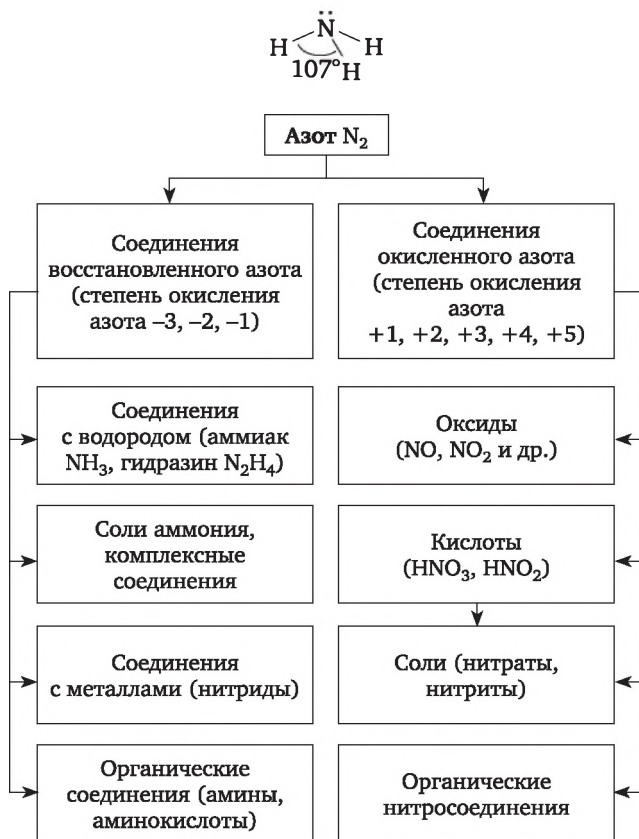
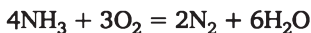
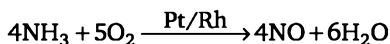


Рис. 6.3. Классификация соединений азота

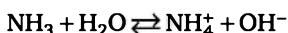
Аммиак горит в кислороде и окисляется многими веществами с выделением азота:



Большое практическое значение имеет каталитическое окисление аммиака до оксида азота(II). Катализатором служит сплав благородных металлов платины и родия. Образующийся оксид NO необходим для производства азотной кислоты:



В водном растворе аммиак проявляет основные свойства, так как атом азота — донор электронной пары:



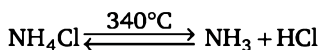
В этой реакции образуется полностью ионизированный гидроксид аммония. Тем не менее аммиак ведет себя как слабое основание, так как в гидроксид аммония превращается всего лишь ~1 % растворенного аммиака.

При реакциях с сильными кислотами в растворах или в газообразном состоянии аммиак образует соли аммония:

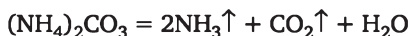


Хлорид аммония называется *нашатырь*. Соли аммония находят разнообразное практическое применение. Сульфат и нитрат применяют в больших количествах в качестве азотных удобрений. По растворимости в воде эти соли похожи на соли калия. Сходство их объясняется близостью ионных радиусов NH_4^+ и K^+ . В отличие от солей щелочных металлов соли аммония в небольшой степени гидролизуются и создают кислую среду ($\text{pH} \approx 5$). Под действием щелочей из них выделяется аммиак.

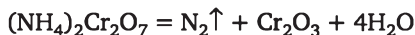
Кристаллические соли аммония разлагаются при нагревании. Если анион соли устойчив, то реакция разложения обратима:



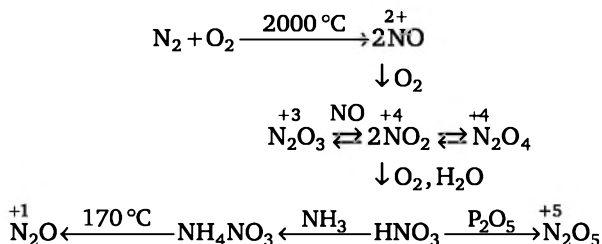
Карбонат аммония медленно разлагается при обычной температуре, и его белый порошок постепенно исчезает. Эту соль применяют в кулинарии при выпечке бездрожжевого теста:



Соли аммония с окисляющими анионами при нагревании разлагаются необратимо:

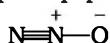


Оксиды азота. Известно несколько оксидов азота, образование и превращение которых можно представить в виде следующей схемы:

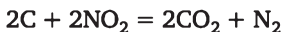
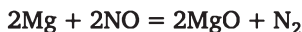


Напишите уравнения реакций, соответствующих приведенной выше схеме.

В оксидах азот трех- или четырехвалентен. Степени окисления азота, указанные на схеме, в ряде случаев являются усредненными, так как атомы азота в некоторых молекулах (N_2O , N_2O_3) находятся в разных состояниях. Например, структурная формула оксида азота(1) следующая:

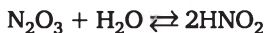


Все оксиды азота неустойчивы и проявляют окислительные свойства по отношению к металлам, некоторым неметаллам, углеводородам. Магний и уголь горят в газообразных оксидах азота:

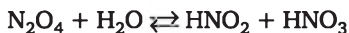


Оксиды азота ядовиты. Поэтому большим благом является отсутствие реакции между азотом и кислородом при обычных условиях вблизи поверхности Земли. Но все же образование оксидов азота оказывается побочным явлением при сгорании моторного топлива. Поэтому выхлопные газы автомобилей содержат кроме других ядовитых веществ и оксиды азота (главным образом NO_2).

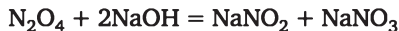
Оксиды азота N_2O_3 и N_2O_5 называют ангидридами, так как они реагируют с водой с образованием кислот:



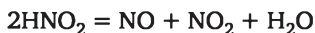
Оксид азота(IV) тоже реагирует с водой, но более сложно. Сначала одновременно образуются азотистая и азотная кислоты:



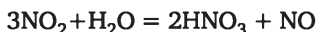
Кислоты можно «зафиксировать» нейтрализацией:



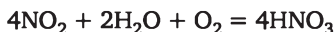
Азотистая кислота неустойчива и разлагается по реакции



Реакция ускоряется при нагревании. Поэтому при повышении температуры идет суммарная реакция

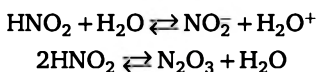


Оксид азота(II) реагирует с кислородом (см. схему выше). Поэтому одновременное действие воды и кислорода на оксид азота(IV) приводит к образованию только азотной кислоты:



Данная реакция представляет собой заключительную стадию промышленного получения азотной кислоты. Поскольку на самом деле реакция протекает многостадийно и довольно медленно, на заводах, производящих азотную кислоту, всегда происходит выброс оксидов азота в атмосферу. Из заводской трубы выходит рыжеватый дым — «лисий хвост». Окраска дыма обусловлена присутствием NO_2 . На значительном пространстве вокруг большого завода от оксидов азота погибают леса. Особенно чувствительны хвойные породы деревьев.

Кислородные кислоты азота. Рассмотрим свойства кислородных кислот азота. Азотистая кислота слабая и неустойчивая, в ее растворе устанавливаются равновесия:



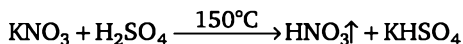
Более устойчивы соли азотистой кислоты — нитриты. Один из способов получения нитритов — термическое разложение нитратов:



Нитриты ядовиты, так как окисляют в гемоглобине железо(II) до железа(III), и гемоглобин теряет способность присоединять и переносить кислород в крови. Применение большого количества азотных удобрений значительно ускоряет рост растений, но при этом они содержат в повышенной концентрации нитраты и нитриты. Из-за этого употребление обычных овощей иногда приводит к отравлениям.

В кислой среде нитриты действуют так же, как сама азотистая кислота. Чаще они бывают окислителями, но могут и сами окисляться сильными окислителями.

Наибольшее практическое значение имеет сильная, относительно устойчивая и летучая азотная кислота. Ее применяют в больших количествах для производства удобрений, нитрования органических веществ, а также для растворения металлов. В лаборатории азотную кислоту можно получить обменным разложением нитратов:



Обычно азотную кислоту применяют в виде водного раствора. При содержании HNO_3 65—69 % раствор называют концентрированной азотной кислотой; растворы с более высоким содержанием HNO_3 — дымящей азотной кислотой; растворы с содержанием HNO_3 менее 10% — разбавленной азотной кислотой.

Азотная кислота — довольно сильный окислитель по отношению к металлам и неметаллам, а в отношении органических веществ — нитрующее вещество, добавляющее в молекулу группу NO_2 .

Концентрированная азотная кислота пассивирует поверхность металлов — железа, алюминия и хрома. Это значит, что они перестают реагировать с кислотой. Азотную кислоту можно транспортировать в стальных цистернах.

По силе окислительных свойств в кислой среде ион NO_3^- сильнее, чем ион H^+ . Отсюда вытекает важное следствие.

При действии азотной кислоты на металлы вместо водорода выделяются различные оксиды азота, а в реакциях с активными металлами азот восстанавливается до иона NH_4^+ .

Соли азотной кислоты (нитраты) известны для всех металлов. Их часто используют для проведения обменных реакций в растворах. При нагревании нитратов активных металлов они превращаются в нитриты с выделением кислорода (см. выше). Нитраты менее активных металлов при термическом разложении дают оксид металла, оксид азота(IV) и кислород:



Фосфор

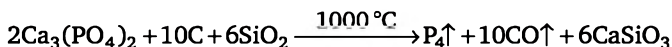
Фосфор — первый химический элемент, открытый в результате лабораторного экспериментирования. В 1669 г. немецкий алхимик Х. Бранд прокаливал в реторте уголь, песок и сухой остаток от выпаривания мочи. На внутренних стенках реторты оседал белый налет. В темноте было заметно исходящее от него свечение. У алхимика мелькнула мысль, что получен философский камень. На самом деле, фосфор P_4 (белый фосфор), осевший на стенках реторты, светился при окислении кислородом. Позднее фосфор стали получать из костей. Метод получения фосфора из фосфатов при сильном нагревании их с песком и углем применяется и в наше время.

По строению атома фосфор — ближайший аналог азота, но образуемые азотом и фосфором простые и сложные вещества имеют мало общего. Фосфор, как и азот, может быть трехвалентным, но, имея свободные 3d-орбитали, он чаще бывает пятивалентным. У фосфора невы-

сокая электроотрицательность. Он легко окисляется и образует очень устойчивые кислородные соединения. Это очевидно, например, из того, что в природе фосфор находится только в виде фосфатов. Его главные минералы: фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$. Необычное написание формулы апатита означает, что ионы F^- и OH^- в разных соотношениях одновременно присутствуют в структуре вещества. Количественное содержание фосфора в природе приблизительно на одном уровне с азотом и серой, но это более рассеянный элемент.

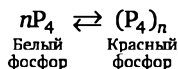
Фосфор принадлежит к жизненно необходимым элементам. Более 700 г фосфора в организме человека находится в минеральных структурах костей в виде гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Еще более важен фосфор как элемент, входящий в состав полинуклеотидов. Присоединение остатков фосфорной кислоты HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- к органическим молекулам (фосфорилирование) необходимо для передачи энергии в эндотермических реакциях биосинтеза и представляет собой обязательную стадию огромного числа биохимических реакций. Кроме фосфатов, прочие соединения фосфора, как правило, очень ядовиты.

Простые вещества фосфора. Известны три простых вещества фосфора: белый, красный и черный фосфор. Белый фосфор образуется непосредственно при восстановлении фосфорита или других фосфатов:

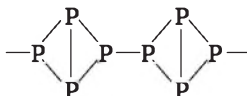


Белый фосфор представляет собой мягкие как воск кристаллы, плавящиеся при 44°C . При температуре 275°C расплавленный фосфор кипит. Растворяется в сероуглероде. Молекулы P_4 тетраэдрические со связями между атомами фосфора, направленными под углами 60° . Известно, что у атомов нет орбиталей с такой ориентацией. Поэтому связи в молекуле P_4 изогнутые (бананообразные) с повышенной потенциальной энергией (рис. 6.4). Такие связи легко разрываются, и белый фосфор оказывается очень активным и ядовитым веществом. На воздухе идет окисление фосфора кислородом, сопровождающееся свечением. Фосфор легко возгорается. Для замедления окисления его хранят под слоем воды.

Красный фосфор образуется из белого при продолжительном нагревании без доступа воздуха в закрытом сосуде. Постепенно образуется красная аморфная масса. При нагревании ее до 423°C снова получают пары белого фосфора. Сущность превращений заключается в образовании и разрыве связей между тетраэдрами P_4 :



Структуру красного фосфора можно представить следующим образом:



Красный фосфор не растворяется в воде и органических жидкостях. Он относительно безопасен в обращении, так как не возгорается и не ядовит. Это повседневно используемое вещество. Он содержится в коричневом составе на боковых поверхностях спичечных коробок. При трении головкой спички возникает сильное точечное разогревание, пары фосфора дают вспышку, от которой воспламеняется спичка.

Еще одно простое вещество — черный фосфор — образуется из белого или красного фосфора при нагревании под давлением 12 000 атм. Это вещество имеет слоистую структуру и в этом отношении похоже на графит.

Для реакций с неорганическими веществами в большинстве случаев можно применять как белый, так и красный фосфор. При написании реакций молекулярный состав фосфора не учитывают.

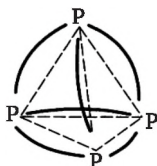
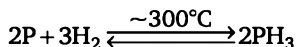
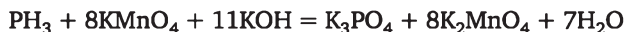


Рис. 6.4. Строение молекулы белого фосфора

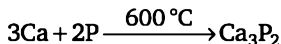
Соединения фосфора. Фосфин. В соединениях с водородом и металлами фосфор проявляет степень окисления -3 . С водородом он реагирует обратимо с незначительным выходом газообразного соединения, называемого фосфин:



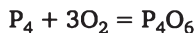
Фосфин аналогичен по составу аммиаку, но значительно менее устойчив. Основные свойства фосфина крайне слабы. Он плохо растворим в воде и не создает щелочной среды. В качестве восстановителя в растворе фосфин действует более активно, чем аммиак. Он окисляется перманганатом калия в щелочной среде:

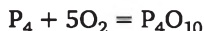


С металлами s -блока фосфор образует бинарные соединения — фосфиды:

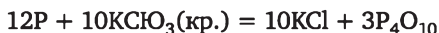


Кислородные соединения фосфора. При медленном окислении белого фосфора кислородом получается оксид фосфора(III) (фосфористый ангидрид). При горении образуется оксид фосфора(V) (фосфорный ангидрид):

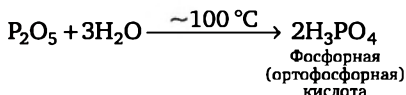
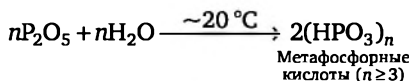
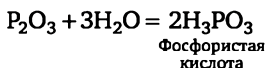




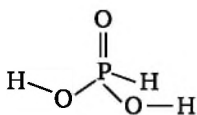
Фосфор реагирует с кислотами и солями, проявляющими окислительные свойства:



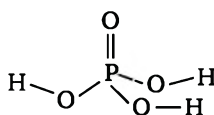
Кислородные соединения фосфора более устойчивы, чем кислородные соединения азота. Оксиды P_4O_6 , P_4O_{10} — белые кристаллические вещества. При написании химических реакций с их участием часто используют простейшие формулы P_2O_3 и P_2O_5 вместо молекулярных формул P_4O_6 и P_4O_{10} . Оксид фосфора(V) одно из сильнейших водопоглощающих и водоотнимающих веществ. Его применяют для осушки как нелетучих веществ, так и газов, не имеющих основных свойств. Например, влажный аммиак образовал бы с P_2O_5 соль аммония. Оксиды фосфора реагируют с водой, образуя кислоты:



Молекулы кислот фосфора имеют тетраэдрическое строение:



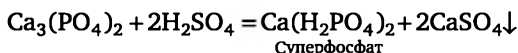
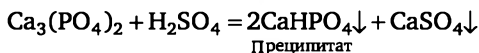
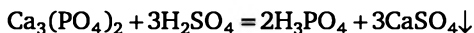
Фосфористая кислота
(соли фосфориты)



Фосфорная (ортофосфорная) кислота
(соли фосфаты (ортофосфаты))

Диссоциировать и замещаться в кислотах могут только те атомы водорода, которые соединены с кислородом. Понятно, что фосфористая кислота двухосновная, а фосфорная — трехосновная.

Наибольшее практическое и биологическое значение имеют фосфорная кислота и ее производные — соли, анионы в растворах и др. Фосфорную кислоту получают обменным разложением фосфорита и апатита серной кислотой. В зависимости от соотношения реагентов может быть получена не только фосфорная кислота, но и ее кислые соли, используемые как удобрения:



Фосфорная кислота представляет собой кристаллическое вещество (температура плавления 45 °С) с очень большой растворимостью в воде: в насыщенном растворе при температуре 20 °С содержится 548 г кислоты в 100 г воды. Это кислота средней силы по первой стадии диссоциации (степень диссоциации 20 % при концентрации кислоты 0,1 моль/л):



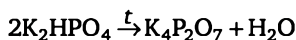
На второй стадии диссоциации фосфорная кислота слабая, на третьей — очень слабая, едва превосходящая по силе воду. Растворимые в воде трехзамещенные фосфаты очень сильно гидролизуются. Трехзамещенный фосфат аммония вообще не существует из-за полного гидролиза.

Ионы всех металлов, кроме однозарядных, образуют практически не растворимые в воде трехзамещенные фосфаты. Растворимость двух- и однозамещенных фосфатов значительно выше. Это видно на примере солей кальция: при температуре 0 °С растворимость $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ составляет 0,2 мг/л, CaHPO_4 — 70 мг/л, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — 15 г/л.

Увеличение растворимости кислых солей объясняется уменьшением прочности ионных кристаллических структур по мере уменьшения зарядов ионов PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- при неизменном заряде иона металла.

Фосфорная кислота в определенных условиях может перейти в дифосфорную кислоту $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, трифосфорную кислоту $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ и метафосфорные кислоты $(\text{HPO}_3)_n$. Все эти кислоты снова превращаются в ортофосфорную кислоту при кипячении их водных растворов.

Трехзамещенные соли фосфорной кислоты с ионами металлов s-блока термически устойчивы. Кислые соли при достаточном нагревании выделяют воду:



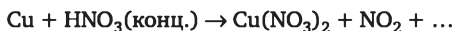
Вопросы и задания

1. Сравните значения энергии связи в молекулах N_2 , O_2 , F_2 и химическую активность этих веществ.
2. Определите роль нитрита калия в следующих реакциях:

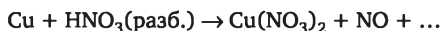


Составьте уравнения реакций.

3. Составьте уравнение реакции



4. Составьте уравнения реакций:



5. Имеется раствор хлорида аммония. Добавив к раствору одно из веществ: NaNO_2 , NaOH , H_2SO_4 и нагревая раствор, можно наблюдать выделение газообразного азота. Напишите уравнение реакции.

6. Рассчитайте массовую долю аммиака в насыщенном при температуре 0°C водном растворе при нормальном давлении.

7. При пропускании аммиака над нагретым оксидом меди(II) образуется металлическая медь. Напишите уравнение реакции.

8. Напишите реакцию сульфата аммония с гидроксидом кальция.

9. Какие валентности и степени окисления проявляют азот и фосфор?

10. Чем объясняется низкая химическая активность азота?

11. Как, не применяя химических реактивов, отличить растворы нитрита и нитрата аммония?

12. Напишите последовательные реакции, составляющие процесс получения азотной кислоты.

13. Какие простые вещества образует фосфор?

14. Напишите формулы кислот, образуемых фосфором.

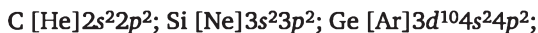
6.6. Элементы группы IVA

Четвертая группа Периодической системы элементов особенно привлекает внимание, потому что здесь находится элемент углерод, играющий главную роль в химии жизни. В белках, углеводах, жирах, витаминах и других важнейших для жизни веществах атомы углерода служат основой, организующей структуру биологически важных молекул.

К этой группе принадлежат также кремний, германий, олово и свинец. Кремний — неметалл, элемент множества минералов. Вместе с кислородом, алюминием и другими элементами он образует природные и искусственные строительные материалы: гранит, песок, глину, кирпич, бетон и т. д. Германий — элемент, предсказанный Д. И. Менделеевым. Он широко известен как первый из примененных в технике полупроводников. Олово — один из металлов, известных с древности. Возможно, это даже первый металл, выплавленный из руды. Один из минералов олова — касситерит SnO_2 легко восстанавливается углем. Эта реакция могла осуществиться, если касситерит оказывался среди камней вокруг очага. Позднее особое практическое значение приобрела бронза — сплав олова с медью. Свинец широко применяют в качестве наиболее дешевого тяжелого металла. Из свинцовых кирпичей выкладывают защитные стенки при работе с радиоактивными веществами. Из сплавов свинца изготавливают плавкие предохранители в электроприборах.

Металлические свойства элементов группы IVA выражены сильнее, чем элементов группы VA. Даже первый элемент группы углерод в виде графита имеет довольно высокую электрическую проводимость. Кремний и германий — полупроводники. В сложных веществах они проявляют преимущественно неметаллические свойства. Олово и свинец — металлы, образующие амфотерные гидроксиды.

Атомы элементов группы IVA на внешнем слое имеют четыре валентных электрона:



В основном состоянии эти элементы имеют два неспаренных электрона и должны считаться двухвалентными. В возбужденном состоянии они четырехвалентны. В группе при переходе от углерода к свинцу устойчивость четырехвалентного состояния уменьшается, и типичным становится двухвалентное состояние.

Пример 6.1

Оксид кремния SiO_2 не реагирует с соляной кислотой, а оксид свинца реагирует следующим образом:



Объясните разное поведение оксидов свинца и кремния.

Кислотный оксид кремния с кислотой реагировать не должен. Оксид свинца(IV) проявляет амфотерные свойства и реагирует как с кислотами, так и с щелочами. Выделение хлора объясняется неустойчивостью и связанным с этим окислительным действием Pb(IV) .

Углерод

В биосфере Земли содержание углерода составляет $2,3 \cdot 10^{-2}$ мас. %. В составе каменного угля и нефти углерода более 80 %, в живом веществе (после высушивания) — 18 %. Значительная часть углерода земной коры находится в карбонатах. Известняк, мел и мрамор представляют собой разновидности карбоната кальция CaCO_3 . Незначительной по относительному количеству (0,03 %), но очень важной составной частью атмосферы является углекислый газ. Именно он в ходе фотосинтеза превращается в глюкозу.

В природе имеются изотопы углерода ^{12}C (98,9 %), ^{13}C (1,1 %) и радиоактивный ^{14}C (10^{-10} %). Период полураспада последнего 568 лет. Его содержание в атмосфере постоянно возобновляется благодаря ядерной реакции частиц космических лучей с азотом. Главный изотоп углерода ^{12}C имеет особое значение в химии и физике, так как на его основе принята атомная единица массы (подробнее см. гл. 1).

В устойчивых соединениях, как неорганических, так и органических, углерод четырехвалентен, и только в одном соединении (угарном газе CO) двухвалентен. В соединениях углерода широко распространены разные типы гибридизации орбиталей: sp , sp^2 , sp^3 . Молекулы углеродных соединений могут быть тетраэдрическими (CH_4), плоскими (C_2H_4), линейными (C_2H_2) или сочетать отдельные участки по-разному расположенных атомов.

Еще одно важнейшее свойство атомов углерода — способность образовывать устойчивые молекулы с любым числом связей C—C. Благодаря этому возникают разнообразные линейные, разветвленные, кольцевые, объемные структуры с одинарными, двойными и тройными связями. Эти вещества изучают в органической химии.

Относительная электроотрицательность углерода $\chi = 2,5$ в состоянии sp^3 -гибридизации. По электроотрицательности углерод занимает промежуточное положение между активными металлами ($\chi(\text{Li}) = 1$) и фтором ($\chi = 4$). Поэтому он не образует ионные связи, а только ковалентные полярные и неполярные.

Простые вещества. Ни одно конкретное вещество не называют углеродом. Это название относится только к химическому элементу. Из атомов углерода состоят графит, алмаз, уголь и некоторые другие простые вещества.

Графит — черно-серое вещество со слабым металлическим блеском. Он легко разламывается, измельчается при ударе, оставляет черный след на поверхностях, расслаивается на мелкие чешуйки. Из графита изготавливают грифели карандашей (греч. $\gamma\rho\acute{\alpha}\phi\omega$ — пишу). У графита довольно высокая электрическая проводимость. Его широко применяют в технологических процессах электролиза для изготовления электродов, так как он более стоек к химическим воздействиям, чем обычные металлы. Эти свойства обусловлены структурой вещества. Атомы углерода в состоянии sp^2 -гибридизации образуют плоские слои из объединенных между собой шестиугольников (рис. 6.5). В каждом узле структуры находится атом углерода. Расстояние между ближайшими атомами 0,142 нм. Электроны на негибризованных p -орбиталях углерода дают π -связи, полностью делокализованные в пределах всего слоя. Они обеспечивают электрическую проводимость. Расстояние между слоями в графите большое — 0,335 нм. Слои слабо связаны между собой, чем и объясняется расслаивание графита.

Графит — самое тугоплавкое простое вещество: он возгорается при температуре 3700 °C, плавится под давлением при 3857 °C. Отсюда еще одно применение графита — изготовление термостойких тиглей и литейных форм.

Хорошо известное углеродное вещество уголь (разновидности: древесный, каменный и др.) имеет плохо выраженную микроструктуру графита. Небольшие фрагменты теоретически бесконечных плоских молекул графита беспорядочно соединены между собой мостиками из атомов не только углерода, но и кислорода, азота и др. Уголь —

не строго простое вещество. Наличие большого количества трещин и пор придает углю способность поглощать на поверхности (адсорбировать) многие вещества. Это свойство широко используют для очистки газов, жидкостей и растворов от примесей.

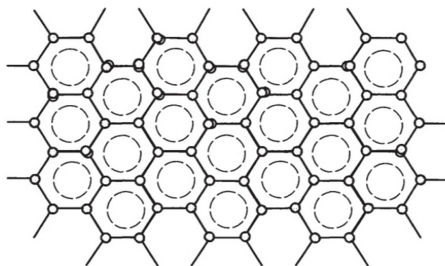
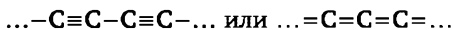


Рис. 6.5. Строение плоского слоя в структуре графита

Алмаз — прозрачные октаэдрические или кубические кристаллы с сильным лучепреломлением. Атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации. Каждый атом окружен четырьмя другими атомами, расположенными в вершинах тетраэдра с центром на данном атоме (см. рис. 2.8, б). Это типичная атомная кристаллическая структура. Благодаря наличию пространственной сетки связей между атомами каждый кристалл, по существу, представляет собой одну гигантскую молекулу. Это самое твердое вещество. Искусственно ограненные кристаллы алмаза, бриллианты, изумительно красивы.

Состав алмаза был определен английским химиком С. Теннантом в 1796 г. Он сжег кристалл алмаза и установил, что при этом образовался только углекислый газ, причем масса углерода в нем равнялась массе алмаза. Следовательно, алмаз состоит только из атомов углерода. В качестве самого твердого и одновременно очень красивого вещества алмаз чрезвычайно важен для человечества.

Углерод образует также простое вещество *карбин* с атомами в состоянии sp -гибридизации. Он состоит из линейных молекул



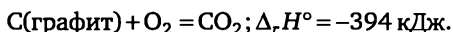
Карбин был получен в результате специально проведенных опытов, так как существование его можно было предвидеть исходя из характерных для атома углерода гибридных состояний. На этом получение простых веществ углерода не закончилось. Открыты углеродные молекулы в виде сложных многогранников, названные *фуллеренами*. Первым таким веществом был фулболлен C_{60} , молекулы которого по геометрической форме напоминают футбольный мяч. Такие необычные молекулы имеются в саже.

Графит и алмаз добывают из природных месторождений, а также получают искусственно. При термическом разложении и неполном сго-

рании органических соединений углерод получается в виде угля и сажи. Активные металлы восстанавливают углерод из углекислого газа.

Уголь превращается в графит под давлением в сотни атмосфер, а графит превращается в алмаз при давлении более 20 000 атм. Это и создает главную трудность получения искусственных алмазов. В настоящее время налажено производство только технических (не ювелирных) алмазов.

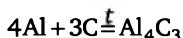
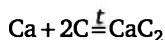
Химические свойства углерода. Обычно химические свойства углерода рассматривают на примере наиболее активной разновидности — угля. Его горение идет с выделением большого количества энергии:



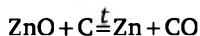
Сжигание угля служит одним из важнейших источников необходимой человечеству энергии. Ежегодно добывают более 2 млрд т каменного угля. Горение угля при недостатке кислорода дает оксид углерода(II), или угарный газ:



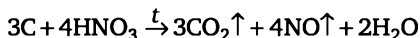
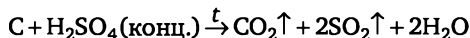
С металлами углерод образует карбиды:



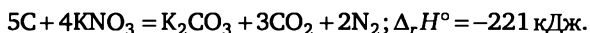
Очень важны также реакции угля с оксидами металлов, так как они используются в металлургии для получения некоторых металлов:



Уголь реагирует с кислотами, являющимися сильными окислителями:

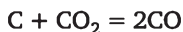


С щелочами уголь не реагирует. С солями кислородных кислот вступает в реакции, связывая кислород:



Соединения углерода. Углерод наиболее замечателен образованием огромного числа органических соединений. К неорганическим соединениям относятся только оксиды, неустойчивая угольная кислота и ее соли (карбонаты), некоторые соединения с металлами (карбиды) и неметаллами (рис. 6.6).

Кислородные соединения углерода. К наиболее важным неорганическим соединениям углерода относятся оксиды — углекислый газ CO_2 и угарный газ CO . Углекислый газ, или оксид углерода(IV), образуется в реакциях горения и при разложении карбонатов. Угарный газ, или оксид углерода(II), образуется при сгорании угля в условиях недостатка кислорода. Фактически, в этих условиях идет реакция между углем и углекислым газом:



Примесь угарного газа содержится в обычном печном дыме, выхлопных газах автомобилей, пороховом дыме. Это очень ядовитое вещество, от которого пострадало много людей. Если преждевременно закрыть печную трубу, в доме начинает скапливаться угарный газ. Попадая через легкие в кровь, он соединяется с гемоглобином, что препятствует связыванию кислорода. Блокируется насыщение крови кислородом в легких и перенос его к тканям. От этого может наступить смертельно опасное отравление. На свежем воздухе кислород вытесняет CO , и симптомы отравления: слабость, головная боль, потеря сознания — постепенно проходят. Строение молекулы CO необычно: атомы углерода и кислорода связаны тройной связью.

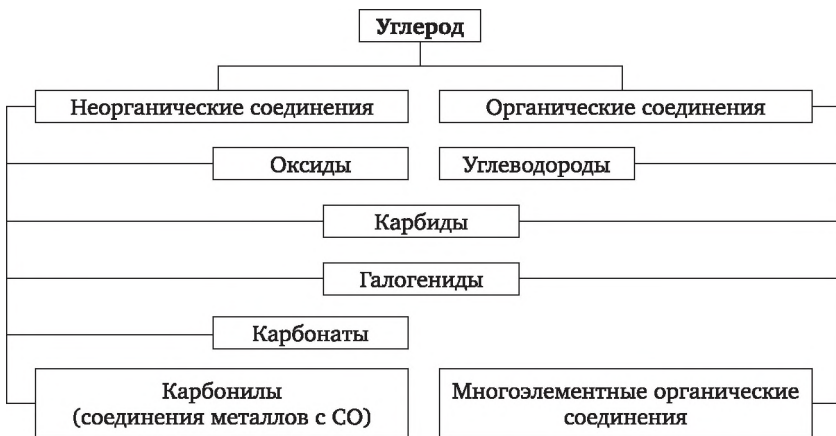


Рис. 6.6. Классификация соединений углерода

Молекула CO по электронной структуре оказывается очень похожей на молекулу N_2 :

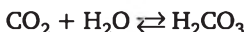


Одна π -связь образована электронной парой кислорода. Смещение ее к атому углерода против действия электроотрицательности делает молекулу CO практически неполярной. С водой в жидком состоянии

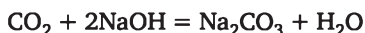
угарный газ не реагирует. Однако оксид углерода(II) далеко не так инертен, как азот. Он присоединяет атом кислорода, т. е. горит, а также присоединяет многие другие атомы и молекулы.

Оксид углерода(IV) — устойчивое, но химически активное вещество. Он является незначительной по количеству (0,03 %), но важной для жизни составляющей атмосферы. Содержание его в воздухе постепенно увеличивается за счет сжигания угля, нефтепродуктов, газа.

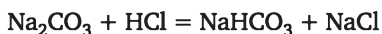
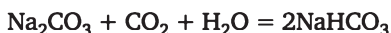
Углекислый газ умеренно растворим в воде. Около 0,2 % растворенного CO_2 превращается в неустойчивую угольную кислоту:



Вода, насыщенная под давлением углекислым газом, — газированная вода имеет кислый вкус. Углекислый газ поглощается как растворами щелочей, так и твердыми щелочами с образованием карбонатов:

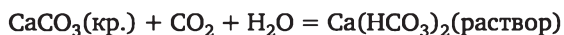


При избытке углекислого газа, а также при постепенном добавлении раствора сильной кислоты к раствору карбоната щелочного металла образуется кислая соль — гидрокарбонат:



При избытке кислоты вытесняется и разлагается угольная кислота с выделением углекислого газа.

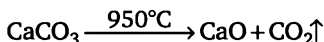
В воде растворимы только карбонаты щелочных металлов и аммония. Многие двухзарядные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) образуют нерастворимые карбонаты, но относительно хорошо растворимые гидрокарбонаты. Разрушение известняковых массивов в природе и образование пещер происходит в результате процесса:



В растворах карбонаты в значительной степени гидролизуются. При концентрации 0,1 моль/л степень гидролиза карбоната натрия 4 %, pH раствора 11,7. Эта соль ведет себя как сравнительно сильное основание. Гидрокарбонаты гидролизуются в значительно меньшей степени. Раствор гидрокарбоната натрия NaHCO_3 , известного как питьевая (пищевая) сода, имеет pH 8,5. Таким образом, основные свойства этой кислой соли более выражены, чем кислотные. Гидрокарбонат натрия всегда содержится в крови и быстро нейтрализует кислоты, которые иногда попадают в организм из воздуха.

Большинство карбонатов при повышении температуры разлагаются с выделением углекислого газа, не достигнув температуры плавления. Без разложения плавятся только карбонат натрия (температура плавления

ния 851 °C) и карбонаты следующих за ним щелочных металлов. Термическое разложение карбоната кальция (известняка) применяют для получения извести и углекислого газа:



Галогениды углерода. Углерод образует как обычные галогениды CF_4 , CCl_4 , CBr_4 (температура плавления 48 °C), Cl_4 (температура плавления > 171 °C), так и смешанные, например CF_2ClBr , не характерные для других неметаллов. Галогениды углерода по составу вполне неорганические вещества, но своей низкой реакционной способностью похожи на органические соединения. Эти вещества применяют в холодильных установках (отсюда происходит их общее название — фреоны и хладоны) и аэрозольных баллонах в качестве легкоиспаряющихся жидкостей, а также как растворители. Хлорид углерода получают действием хлора на сероуглерод, так как уголь с хлором непосредственно не реагирует. Хлор может только адсорбироваться на угле. Хлорид углерода — тяжелая, ядовитая, негорючая жидкость; применяется как растворитель.

Кремний

По распространенности в земной коре кремний — следующий за кислородом элемент. Песок, глина, камни, постоянно попадающие на глаза, состоят из минералов кремния. За исключением кристаллических разновидностей оксида кремния, все его природные соединения представляют собой силикаты — соли разнообразных кремниевых кислот. Сами эти кислоты как индивидуальные вещества не получены. Ортосиликаты содержат ионы SiO_4^{4-} ; метасиликаты состоят из полимерных цепочек $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Большинство силикатов построены на каркасе из атомов кремния и кислорода, между которыми могут быть расположены атомы любых металлов и некоторых неметаллов (фтор). К широко известным минералам кремния относятся кварц SiO_2 , полевые шпаты (ортотлаз KAlSi_3O_8), слюды (мусковит $\text{KAl}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$). Всего же известно более 400 минералов кремния. Соединения кремния составляют более половины ювелирных и поделочных камней. Кислородно-кремниевый каркас обуславливает малую растворимость минералов кремния в воде. Из горячих подземных источников на протяжении многих тысяч лет могут откладываться наросты соединений кремния. К горным породам такого типа относится яшма.

Во всех устойчивых соединениях кремний четырехвалентен. Атом кремния в веществах почти всегда находится в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому в отличие от углерода кремний не образует двойных и тройных связей. Всякая структурная формула с двойной связью у атома кремния была бы неверна.

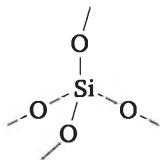
Кремний отличается от углерода и относительной устойчивостью разных типов соединений. Кислородные соединения кремния более устойчивы, чем соответствующие соединения углерода. Водородные

соединения кремния, напротив, менее устойчивы, чем углеводороды. Кремний отличается от всех рассмотренных выше неметаллов пониженной электроотрицательностью ($\chi = 1,8$). В соединении с водородом — силане SiH_4 кремний проявляет степень окисления +4.

Пример 6.2

Из повседневного опыта хорошо известны свойства оксидов CO_2 и SiO_2 . Первый — газ, а также сухой лед в ящиках для хранения мороженого; второй — тугоплавкое вещество (температура плавления 1710°C). С чем связано такое резкое различие в свойствах оксидов углерода и кремния?

В этих соединениях углерод и кремний находятся в разных состояниях гибридизации. В углекислом газе атом углерода находится в sp -состоянии, образует две σ - и две π -связи с атомами кислорода. Все валентности атомов углерода и кислорода замыкаются внутри частицы, состоящей из трех атомов: молекулы $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Вещество имеет молекулярную структуру. В оксиде кремния атом кремния в состоянии sp^3 -гибридизации образует с четырьмя атомами кислорода только σ -связи:

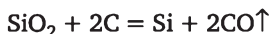


Двухвалентный кислород должен образовать вторые связи с другими атомами кремния. В результате этого непрерывная сетка полярных ковалентных связей пронизывает весь кристалл (всю песчинку), закрепляя каждый атом на своем месте в кристаллической структуре. Вещество оказывается твердым и тугоплавким.

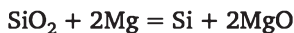
Содержание кремния в живых организмах незначительно, а роль недостаточно ясна. И все же нашу жизнь и цивилизацию невозможно представить без кремния. Кроме использования соединений кремния в составе строительного камня, песка и глины, кремний применяют в виде особо чистого простого вещества для производства полупроводниковых устройств (солнечных батарей на космических станциях, спутниках и др.). Широко применяют также кремнийорганические полимеры в виде технических масел, пластмасс, резиноподобных материалов.

Единственному состоянию гибридизации кремния соответствует и единственное простое вещество — кремний с кристаллической структурой алмаза. Но у кремния нет твердости и прозрачности алмаза. Это темно-серое, с металлическим блеском, хрупкое вещество.

Получение кремния. Кремний получают из оксида, восстанавливая его углем в электрических печах:



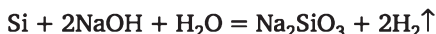
В лаборатории для получения кремния чистый белый песок смешивают с порошком магния, и смесь поджигают магниевой лентой:



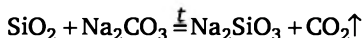
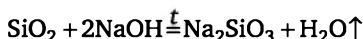
Из полученной смеси оксид магния удаляют действием соляной кислоты. Кремний получается в виде темно-серого порошка. Его называют аморфным кремнием. Кроме кремния при восстановлении образуется примесь силицида магния Mg_2Si . Это вещество разлагается кислотой с выделением силана SiH_4 , аналогичного по составу и строению метану.

Свойства кремния. При обычной температуре кремний химически малоактивен, но в расплавленном состоянии (температура плавления 1414°C) реагирует как с неметаллами, так и с металлами. При реакции с углем образуется карбид кремния (карборунд) SiC — очень твердое вещество со структурой алмаза.

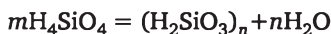
С раствором щелочи кремний реагирует с выделением водорода. В этой реакции он ведет себя подобно амфотерным металлам — алюминию и цинку:



Соединения кремния. Среди соединений кремния особо устойчивы кислородные соединения. Оксид кремния SiO_2 проявляет кислотные свойства, однако он не реагирует с водой и водными растворами щелочей. Реакции с щелочами и солями летучих кислот протекают при сильном нагревании:



Соединения SiO_2 с оксидами металлов рассматривают в качестве солей кремниевых кислот — силикатов. В природе это одна из наиболее распространенных разновидностей минералов. В воде растворимы только силикаты щелочных металлов. Силикат натрия называют растворимым стеклом. Раствор применяют под названием силикатный клей. Вязкость его обусловлена наличием полимерных анионов $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. При добавлении к раствору силиката натрия кислоты образуются молекулы слабых кремниевых кислот. В воде растворима только ортокремниевая кислота H_4SiO_4 , но она быстро полимеризуется:



Нерастворимые кремниевые кислоты не выпадают в осадок, а образуют гель (студень). После удаления воды нагреванием остается оксид кремния (силикагель) в активной форме, поглощающий пары воды из воздуха. Его применяют для осушки небольших объемов воздуха в контейнерах, предназначенных для хранения приборов и других изделий, не подлежащих воздействию паров воды.

Известно несколько кристаллических разновидностей оксида кремния, наиболее обычен из них кварц. В природе он встречается как в виде мелких песчинок, так и в виде огромных кристаллов массой до 1 т. В форме крупных кристаллов кварц — бесцветное, прозрачное, тугоплавкое вещество. В расплавленном оксиде SiO_2 атомы кремния остаются связанными кислородными мостиками Si—O—Si ; расплав очень вязок, атомы перемещаются медленно. При охлаждении расплава получается вещество в стеклообразном (аморфном) состоянии, так как атомы не успевают занять положение, соответствующее правильной кристаллической структуре. Вместо кристалла получается «твердая» жидкость — стекло. Кварцевое стекло, состоящее только из оксида кремния, очень ценно тем, что имеет крайне малый коэффициент термического расширения. Раскаленное кварцевое изделие (тигель, трубка, крышка) при погружении в холодную воду не трескается, в то время как изделия из обычного стекла рассыпаются на куски.

Стеклообразное состояние характерно и для силикатов. Многочисленные сорта стекла представляют собой сплавы различных силикатов. Каждый по своему опыту может оценить практическую значимость стекол. Это и посуда, и цветные мозаики, и линзы в оптических приборах, и пуленепробиваемые стекла и т. д. Состав обычного оконного стекла приблизительно соответствует формуле $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Для удобства расчетов состав стекол принято представлять как набор оксидов. Приведенную формулу для оконного стекла можно записать так: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$.

Для кремния известны соединения типа SiX_4 со всеми галогенами и водородом. Есть и более сложные соединения со связями между атомами кремния. Например, кроме силана, аналогичного метану, известен дисилан Si_2H_6 , аналогичный этану C_2H_6 . Галогениды кремния, кроме SiF_4 , быстро и полностью гидролизуются, образуя кремниевую кислоту и галогеноводороды.

Вопросы и задания

1. Какая валентность характерна для углерода и кремния?
2. Какие виды гибридизации орбиталей возможны у углерода и кремния?
3. Почему так сильно отличаются физические свойства оксидов CO_2 и SiO_2 ?
4. Как отличить порошок кремния от угольного порошка?
5. Какое из двух веществ можно использовать для очистки углекислого газа от примеси паров воды: гидроксид натрия или оксид фосфора(V)?
6. Будет ли получен осадок карбоната кальция при пропускании углекислого газа через раствор хлорида кальция?

Раздел III

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



Глава 7

СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- общие свойства органических веществ;
- строение молекул и изомерию органических соединений;
- свойства углерода как главного элемента в органических соединениях;
- классификацию и номенклатуру органических соединений;

уметь

- составлять структурные формулы веществ по названиям;
 - составлять формулы изомеров;
 - определять принадлежность вещества к конкретному классу соединений.
-

7.1. Предмет органической химии

Начнем с того, что выясним, как возникло понятие «органические соединения». В окружающем нас мире ярко выражено различие между материалами живой и неживой природы. Земля состоит из твердых плотных минералов и продуктов их разрушения — песка, глины и других осадочных пород. Они, как правило, выдерживают нагревание значительно выше 100 °С. Кроме того, к неживой природе относятся вода и воздух. Для живой природы характерны мягкие эластичные ткани растений и животных; в них много воды — 90 % и более. Сухой остаток после удаления воды состоит главным образом из веществ, не выдерживающих сильного нагревания, способных обугливаться и гореть на воздухе (кроме небольшой примеси солей в мягких тканях и большой доли фосфатов кальция и других металлов в костях). В составе всех этих веществ, названных органическими, имеется углерод.

Таким образом, при наличии многих общих, но все же очень разнообразных свойств соединения живой природы объединяет наличие в их составе химического элемента углерода. К середине XIX в. было получено так много индивидуальных органических соединений, что стало необходимым выделить их изучение в отдельную науку — органическую химию.

Первые определения понятий «органическая химия» и «органические соединения» были предложены немецкими химиками Ф. Кекуле (F. A. Kekulé, 1851 г.) и К. Шорлеммером (C. Schorlemmer, 1889 г.).

- *Органическая химия* — это химия соединений углерода.
- *Органическая химия* — это химия углеводов и их производных.

Недостаток первого определения в том, что оно ничего не говорит о наличии свойств, принципиально отличающих органические соединения от неорганических. Кроме того, углерод образует и такие соединения (например, карбонаты), которые по свойствам не выделяются среди соединений других элементов и считаются неорганическими. Второе определение исходит из огромного значения для органической химии класса углеводов. Формально, каждое органическое соединение можно произвести от углеводорода заменой атомов водорода на другие атомы. На этом основаны систематические названия органических соединений. Фактически, многоэлементные органические соединения часто не имеют прямого отношения к углеводородам. Например, все органические вещества в живых организмах получаются в результате превращений глюкозы, образующейся в процессе фотосинтеза.

Наиболее характерные структурные особенности и свойства органических соединений связаны с наличием в них связей C—C и C—H. Поэтому можно дать следующее определение органических соединений, близкое к формулировке А. Кекуле, но дополненное условием об обязательном наличии указанных химических связей.

Органические соединения — это соединения, в молекулах которых имеются связи между атомами углерода и связи между атомами углерода и любыми другими атомами, а также соединения, молекулы которых образованы только атомами углерода и водорода и содержат связи углерод — водород.

Исходя из этого определения рассмотрим три соединения углерода: карбид кальция CaC_2 , хлороформ CHCl_3 и сероуглерод CS_2 . В первом соединении имеется связь между атомами углерода $\text{C}=\text{C}$, во втором — связь $\text{C}-\text{H}$; эти соединения относятся к органическим. В сероуглероде есть только связи углерода с серой, и это неорганическое соединение. Изучая представленный далее материал, мы увидим, что молекулы большинства органических соединений содержат одновременно связи углерод — углерод и углерод — водород; кроме того, могут присутствовать и связи углерода с другими химическими элементами.

Органическая химия — это раздел химии, изучающий органические соединения.

Органические соединения составляют громадную долю всех известных науке химических соединений; их синтезируют из простых веществ и неорганических соединений, выделяют в индивидуальном состоянии

из биологического материала; одни органические соединения превращают в другие методами органического синтеза.

Известно огромное количество органических соединений, не имеющих никакого отношения к живой природе. Поэтому одним из важных направлений органической химии стала биоорганическая химия, изучающая природные органические соединения и в некоторой степени отвечающая первоначальным представлениям о задачах органической химии.

Вопросы и задания

1. Какие химические соединения называют органическими?
2. Каковы наиболее очевидные различия между органическими и неорганическими соединениями?
3. Какие из следующих соединений: CH_4 , CCl_4 , CH_3OH — являются органическими?

7.2. Общая характеристика органических соединений

Немало органических веществ известно нам из повседневного опыта. Назовем некоторые из них: сахар $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, лимонная кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, аспирин $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, пропан C_3H_8 , нафталин C_{10}H_8 , хлорамин $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{Na})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Они обращают на себя внимание сложностью химических формул. Очень сложные формулы органических соединений можно найти в аннотациях лекарств, которые часто хранятся дома.

Органические соединения отличаются от неорганических по внешним признакам. При обычных условиях многие из них находятся в жидком или газообразном состоянии. Жидкости в индивидуальном виде и в смесях применяют в качестве топлива, растворителей, ароматизаторов, пищевых продуктов. Твердые органические вещества плавятся, как правило, при невысоких температурах и проявляют заметную летучесть, которая обнаруживается по запаху (нафталин, фенол, иодоформ и многие другие). Относительно низкие температуры перехода из твердого агрегатного состояния в жидкого и газообразное свидетельствуют о молекулярной структуре веществ. В этом одно из важнейших отличий органических соединений от неорганических, целые классы которых (оксиды и гидроксиды металлов, соли) имеют ионные и атомные кристаллические структуры и не образуют молекул. Именно в случае органических соединений мы наблюдаем необычайное многообразие и поразительную сложность молекул. Следует, однако, отметить, что во многих типах органических веществ молекулы могут переходить в ионное состояние в результате присоединения или замещения иона водорода. Тогда возникают органические вещества с ионной структурой, имеющие большее внешнее сходство с неорганическими веществами. Можно привести много примеров твердых, не имеющих запаха органических веществ; к ним относится значительное число лекар-

ственных препаратов в виде таблеток. Изучая их аннотации, можно обнаружить, что это то хлориды, то фосфаты, то натриевые или другие соли каких-либо органических веществ. Все это не что иное, как ионные вещества. Следует, конечно, учитывать, что ионы органических соединений имеют сложный состав и представляют собой особое состояние молекул.

Плотность органических соединений в общем не сильно отличается от плотности воды. Только плотность соединений, содержащих бром и иод, оказывается выше 2 г/см^3 .

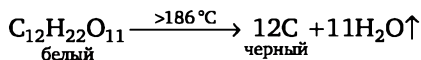
Свойства органических соединений зависят от размера молекул — числа составляющих их атомов. Для характеристики размера молекулы достаточно указать число атомов углерода (C_n). Известно, что есть газообразные углеводороды (метан, пропан), жидкие (бензин и керосин — смеси углеводородов C_5 — C_{16}) и твердые (парафин, полиэтилен). На примере углеводородов видно, что увеличение числа атомов углерода в молекуле ведет к повышению температуры кипения и температуры плавления. С увеличением размера молекул возрастает вязкость органических жидкостей. Например, высокая вязкость масел связана с тем, что их разветвленные молекулы имеют молекулярную массу до 900 а.е.м. Органические соединения некоторых классов (спирты, кислоты, амины и др.) с небольшими молекулами хорошо растворимы в воде, но при удлинении углеводородных цепочек растворимость их уменьшается и падает практически до нуля.

Увеличение размеров органических молекул практически не имеет предела. В связи с этим в органической химии особое значение приобретает классификация веществ на низкомолекулярные и высокомолекулярные.

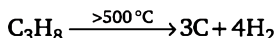
Соединения, состоящие из больших молекул, называют *высокомолекулярными*; к ним относят вещества, имеющие молекулярную массу $M_r > 10\,000$. Эти вещества также называют *полимерами*.

Хорошо известны полимеры каучук, крахмал, целлюлоза, природные и синтетические волокна. К смесям, содержащим полимеры, относятся разнообразные пластмассы. Наиболее важные высокомолекулярные вещества — белки. Именно белки могут иметь огромные молекулы с идеально воспроизводимыми структурами. Тысячи атомов в таких молекулах (например, гемоглобин) занимают строго определенное положение, что редко бывает даже в кристаллах из-за неизбежно имеющих дефектов в кристаллической структуре.

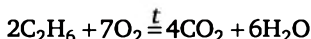
Органические вещества характеризуются сравнительно невысокой термической устойчивостью, отличаясь этим от многих неорганических веществ. Поваренную соль NaCl можно подвергать сильному нагреванию, переводя в жидкое (температура плавления 801°C) и газообразное (температура кипения 1413°C) состояние без разложения. В противоположность этому сахар, внешне похожий на соль, плавится при довольно низкой температуре и одновременно начинает разлагаться:



Для разложения углеводородов требуется более сильное нагревание:



Большинство органических соединений при нагревании на воздухе или в чистом кислороде сгорают с образованием углекислого газа, воды и других продуктов в зависимости от состава:



Сжигание органических соединений и смесей служит одним из важнейших источников энергии. Оно применяется также для анализа с целью установления состава соединений.

Пример 7.1

При сжигании 0,0671 г вещества образовалось 0,0968 г оксида углерода (IV), 0,0693 г воды и 12,32 мл азота (нормальные условия). Определите простейшую формулу вещества.

Результаты анализа показывают, что в состав вещества входят углерод, водород, азот и, возможно, кислород. Рассчитаем количество вещества каждого элемента и соотношение между ними. Данные условия (выделены жирным шрифтом) и результаты расчетов представим в виде схемы (первоначально последняя графа схемы остается не заполненной):

Показатель	CO ₂	C	H ₂ O	H	N ₂	N	O
M, г/моль	44	12	18	1		14	16
V, мл					12,32		
m, г	0,0968	0,0264	0,0693	0,0077	↓	0,0154	0,0176
	↓	↑	↓	↑		↑	↓
n, моль	0,0022 → 0,0022	0,00385 → 0,0077	0,00055 → 0,0011	0,0011			
		↓		↓		↓	↓
n/n _{min}		2		7		1	1

Найдем массу первых трех элементов в данной пробе вещества:

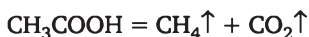
$$\Sigma m = 0,0264 + 0,0077 + 0,0154 = 0,0495 \text{ г.}$$

Недостающая масса приходится на кислород:

$$m(\text{O}) = 0,0671 - 0,0495 = 0,0176 \text{ г.}$$

Записываем массу кислорода и далее вычисляем отношения количества вещества данного элемента к количеству вещества того элемента, содержание которого минимально n/n_{\min} . В данном случае это азот и кислород. Полученные отношения равны индексам в формуле вещества: C_2H_7NO .

Для органических соединений характерна небольшая скорость химических реакций при обычных условиях. С проявлениями этого мы постоянно сталкиваемся в жизни. Сахар может окисляться кислородом, но при хранении его не требуется никакой защиты, так как реакция практически не идет. Бумага и древесина горят, но без поджигания реакция начаться не может. Стерилизованные пищевые продукты могут долго сохраняться в герметичной упаковке. Благодаря относительной инертности органических соединений существуют такие вещества, которые без участия других реагентов могли бы перейти в более устойчивые (с точки зрения запаса энергии) продукты. Например, уксусная кислота менее устойчива, чем смесь метана и углекислого газа, однако реакция разложения



не идет, так как скорость ее нулевая. Так, выясняется, что будь органические вещества столь же активны в химических превращениях, как неорганические, то число веществ, способных длительно существовать, сильно уменьшилось бы. Благодаря низкой скорости химических реакций возможна жизнь — замечательное и неоценимое для нас явление, базирующееся на органических соединениях. При более высокой химической активности вещества живых организмов были бы превращены окружающим кислородом в воду, углекислый газ и другие продукты окисления. Очень важно, что в процессах жизнедеятельности, связанных с превращениями сотен и тысяч органических соединений, участвуют биологические катализаторы — ферменты, обеспечивающие протекание биохимических реакций с необходимой скоростью. При производстве органических соединений также применяется очень много разнообразных катализаторов, и это является одной из важнейших особенностей органической химии.

Вопросы и задания

1. Из каких частиц чаще всего состоят органические соединения?
2. Приведите примеры газообразных, жидких и твердых органических соединений.
3. Приведите примеры органических соединений, имеющих плотность больше 1 г/см^3 и меньше 1 г/см^3 .
4. Какие химические элементы могут входить в состав органических соединений?
5. Какие органические соединения называют высокомолекулярными?

7.3. Строение молекул органических соединений



Необычайная многочисленность органических соединений — соединений углерода — и их характерные отличия от соединений других элементов уже в середине XIX в. вызывали необходимость создания теории, которая объяснила бы сущность этих явлений. Важнейший вклад в создание теории строения органических соединений внес российский химик А. М. Бутлеров. Теория строения была опубликована им в 1869 г. Ее положения ускорили развитие органической химии и получили полное подтверждение.

Природа и существование органических соединений определяются в первую очередь свойствами атома углерода. Во всех достаточно устойчивых органических соединениях атом углерода четырехвалентен. Постоянство валентности углерода сочетается у него с наличием трех типов гибридизации, характеризующихся разной направленностью и кратностью связей (табл. 7.1).

Из этой таблицы очевидно, что в зависимости от типа гибридизации углерод образует одинарные, двойные и тройные связи. Соединения, в которых имеются sp^2 - и sp -атомы углерода и соответственно кратные связи, называют *ненасыщенными*. Эти соединения проявляют повышенную реакционную способность, так как электронная пара π -связи не «зажата» между ядрами атомов, и поэтому довольно легко смещается от одного из связанных атомов углерода к другому под влиянием окружающих атомов.

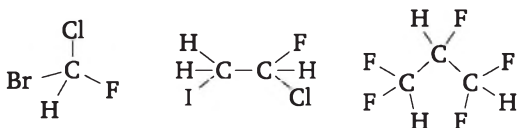
Таблица 7.1

Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

Характеристика	Типы гибридизации		
	sp^3	sp^2	sp
Число и тип связей	Четыре σ -связи	Три σ -связи и одна π -связь	Две σ -связи и две π -связи
Направленность σ -связей	Тетраэдрическая 	В плоскости под углами 120° 	Линейная $=C=$ $-C\equiv$
Примеры	CH_4 , C_3H_8	CH_2O , C_2H_4	C_2H_2 , C_3H_4 , CO_2

В классах органических соединений, которые нам предстоит изучить, кроме углерода и водорода будут встречаться неметаллы: кислород, азот, галогены, сера. Из этих элементов водород имеет меньшую электроотрицательность, чем углерод, а остальные — большую. Ковалентные связи углерода с ними в той или иной мере полярны, а на атомах имеются небольшие электрические заряды. Они влияют на реакционную способность соединений.

Атом углерода в органических молекулах часто образует связи сразу с несколькими разными атомами. Это приводит к множеству комбинаций, редко встречающихся в неорганической химии. Сравним углерод и алюминий. Последний образует четыре галогенида (AlF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , AlI_3) и гидрид AlH_3 . Углерод же может образовать много разного вида молекул, которые будут содержать атомы разных галогенов, а также водорода и других атомов углерода:

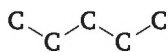


В этом и заключается одна из причин разнообразия органических соединений.

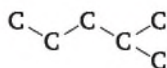
Для органической химии особое значение имеет способность атомов углерода соединяться между собой. При этом связи C—C значительно превосходят по прочности другие связи между одинаковыми атомами. Это демонстрируют следующие значения энергии связей:

Связь	C—C	N—N	O—O	Si—Si	P—P	S—S
$E_{\text{св}}$, кДж/моль	347	163	146	176	213	226

Прочные связи C—C обеспечивают устойчивость разнообразных структур с любым числом атомов углерода:



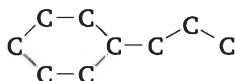
Неразветвленная цепь



Разветвленная цепь



Четырехчленный цикл

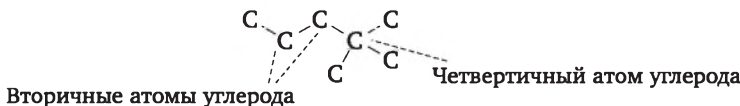


Шестичленный цикл с ответвлением

Связанные между собой атомы углерода называют *углеродным скелетом* молекулы.

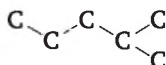
Геометрические характеристики цепей и циклов определяются гибридизацией атомов углерода. Зигзагообразные цепочки на приведенных выше схемах состоят из атомов углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. Углерод, находящийся на конце цепочки, называют *первичным*. Он связан лишь с одним атомом углерода. За ним следуют *вторичные* атомы, связанные с двумя другими атомами углерода. При разветвлении цепи появляется *третичный* атом, связанный с тремя

атомами углерода. Наконец, углеродный скелет молекулы может содержать *четвертичный* атом, связанный с четырьмя другими атомами углерода:



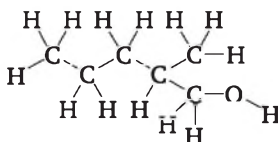
Пример 7.2

Напишите структурную формулу молекулы, имеющей разветвленную цепь:



присоединив к атому углерода один атом кислорода одинарной связью и необходимое число атомов водорода. Возможны ли варианты получившейся структурной формулы, соответствующие разным молекулам?

Все атомы углерода четырехвалентны и соединены не только между собой, но и с другими атомами. В данном случае это водород и один атом кислорода. Напишем, например, такую формулу:



Перемещая кислород к любому из расположенных левее атомов углерода, мы получаем формулы других молекул с тем же составом.

Структурные формулы органических соединений можно изображать с разной степенью конкретизации и приближения к реальной структуре. Рассмотрим несколько разновидностей формул, изображающих молекулу пропана:

C_3H_8
Обычная
молекулярная
формула

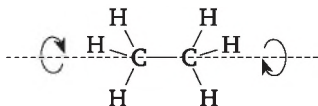
$CH_3-CH_2-CH_3$
Полуструктурная формула
(показаны только связи
между атомами углерода)

Структурная формула
без учета пространственного
расположения атомов

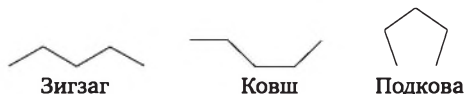
Структурная формула,
учитывающая тетраэдрическую
направленность связей

Графическая формула
(атомы углерода подразумеваются
на концах и пересечениях отрезков,
атомы водорода не показаны)

В многоатомных молекулах органических соединений происходит непрерывное вращение атомных групп вокруг осей, совпадающих с направлением одинарных связей C—C (для краткости говорят: вращение вокруг связи C—C). В самом простом случае молекулы этана C_2H_6 две группы CH_3 почти беспрепятственно вращаются одна относительно другой, как два колеса, свободно надетые на ось:



Молекулы с углеродными цепочками из четырех и более атомов в процессе внутреннего вращения изгибаются наподобие гусеницы, создавая всевозможные *конформации* (взаимные положения) атомов как в объеме, так и на плоскости. Цепочка из пяти атомов углерода имеет три плоские конформации:



Реализуются разнообразные переходы между ними.

В органических молекулах различают отдельные части (фрагменты), отличающиеся по составу. К основной углеродной цепи или циклу могут быть присоединены ответвления, состоящие из углерода и водорода, называемые *углеводородными радикалами*, или просто *радикалами*. Простейшие радикалы, уже известные нам, это метил $-CH_3$ и этил $-C_2H_5$. Остальные элементы, кроме углерода и водорода, в молекулах органических соединений образуют функциональные группы. Название связано с тем, что химические превращения идут преимущественно на этих дополнительных атомах или на атомах углерода, к которым они присоединены. К функциональным группам можно отнести и кратные связи между атомами углерода, так как они проявляют высокую реакционную способность.

Функциональными группами называют группы атомов, которые обуславливают характерные химические свойства веществ.

В органических соединениях CH_3COOH и $C_2H_5NH_2$ функциональными группами являются $-COOH$ (карбоксил) с кислотными свойствами и $-NH_2$ (аминогруппа) с основными свойствами. Нам также известна функциональная гидроксогруппа $-OH$; она имеется в спиртах.

Вопросы и задания

1. Какова валентность углерода в органических соединениях?
2. Какие электрические заряды ($+\delta$, $-\delta$) имеют атомы, образующие связи C—C, C—H, C—O, C—N, C—Cl, C—Br?

3. Какие виды гибридизации атома углерода возможны в органических соединениях? .
4. Дайте определение понятий «углеродный скелет молекулы», «углеводородный радикал», «функциональная группа».
5. Какая из приведенных выше трех конформаций структуры C_5 наиболее благоприятна для перехода в циклический углеродный скелет?

7.4. Гомологи и изомеры

Гомология. Взяв какое угодно органическое соединение, можно представить себе близкие по составу вещества, отличающиеся только числом атомов в углеродном скелете. От метана CH_4 , формулу которого можно записать как CH_3-H , перейдем к этану CH_3-CH_2-H , потом к пропану $CH_3-CH_2-CH_2-H$ и т. д. Очевидно, что каждое следующее в ряду соединение отличается от предыдущего на одну группу CH_2 , которую называют *метилен*. Аналогично от уксусной кислоты CH_3-COOH перейдем к пропионовой кислоте CH_3-CH_2-COOH и далее к масляной кислоте $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ и т. д.

Соединения, имеющие одну и ту же функциональную группу или другой характерный признак и отличающиеся между собой только числом групп CH_2 в углеродном скелете, называют **гомологическим рядом**.

Гомологические ряды характеризуют формулой первого члена ряда и общей формулой. В рассмотренном выше ряду кислот первым членом является муравьиная кислота $H-COOH$. Уксусная кислота $H-CH_2-COOH$ — второй член ряда, а общая формула всего ряда $C_nH_{2n}O_2$.

Пример 7.3

Напишите общую формулу для гомологического ряда, содержащего метан, этан и пропан и называемого гомологическим рядом предельных углеводородов (алканов).

Вещества CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 можно представить следующим образом: $H-CH_2-H$, $H-CH_2-CH_2-H$ и $H-CH_2-CH_2-CH_2-H$. Таким образом, получается общая формула $H-(CH_2)_n-H$ или C_nH_{2n+2} . Первый член в данном ряду — метан, $n = 1$.

Вещества в гомологических рядах близки по химическим свойствам, а наблюдаемые изменения происходят постепенно по мере увеличения числа метиленовых групп. Об изменении растворимости и других свойств коротко было сказано выше.

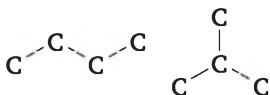
Изомерия. В органической химии почти каждому конкретному составу молекулы соответствует несколько, а при большом числе атомов — много различных структур, отличающихся последовательностью соединения атомов и расположением их в пространстве. Такие разновидности молекул и состоящих из них веществ называют изомерами.

Изомеры — это вещества, молекулы которых имеют одинаковый элементный состав и молекулярную массу, но разное строение.

Распространенность явления изомерии характеризуют следующие примеры. Среди углеводородов изомеров не имеют только пять простейших веществ: метан, этан, пропан, этилен и ацетилен. Среди соединений, состоящих из углерода, водорода и кислорода, не имеют изомеров только метанол CH_3OH , формальдегид CH_2O и муравьиная кислота HCOOH . При изучении неорганической химии мы не затрагивали явление изомерии, так как среди неорганических веществ оно не столь распространено и встречается главным образом у комплексных соединений.

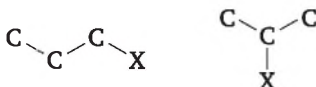
Известно несколько видов изомерии.

Изомерия углеродного скелета. Вещества с простейшими углеродными структурами C_2 и C_3 не имеют изомеров, но при наличии четырех атомов углерода возможны два варианта (не считая циклических структур) их соединения между собой:

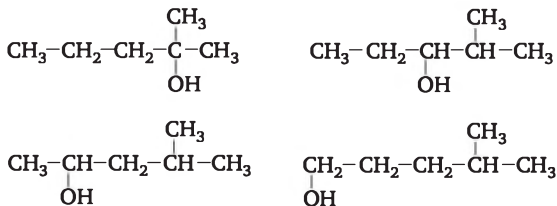


С усложнением углеродного скелета число изомеров возрастает лавинообразно. Структуры C_5 и C_6 имеют соответственно три и пять изомеров, а структура C_{13} — уже более 1000 изомеров.

Изомерия положения. Функциональные группы и кратные связи могут занимать разное положение в углеродном скелете молекулы. В простейшей структуре C_3 какая-либо группа X может занимать крайнее или среднее положение, получаются два изомера:



В примере 7.2 приведена структурная формула молекулы с шестью атомами углерода и гидроксигруппой. При перемещении этой группы к другим атомам углерода получаются еще четыре изомерные молекулы:



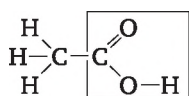
Таким образом, с усложнением состава молекулы растет и число изомеров, различающихся положением функциональных групп.

Положение кратной связи может изменяться только начиная со структуры C_4 :

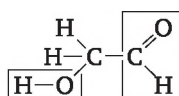


Оба рассмотренные вида изомерии приводят к существованию изомерных веществ, относящихся к одному и тому же классу органических соединений. Такие изомеры, как правило, не очень сильно отличаются по свойствам.

Изомерия функциональных групп. Различие в свойствах изомеров оказывается особенно сильным, когда они содержат разные функциональные группы. В молекуле уксусной кислоты один атом кислорода можно перенести к другому углеродному атому, поменяв местами с атомом водорода:



Карбоксильная группа



Спиртовая группа Альдегидная группа

Возникает изомер с двумя разными функциональными группами, который уже не проявляет кислотных свойств, но совмещает свойства альдегида и спирта.

Другие виды изомерии будут рассмотрены вместе с веществами тех классов, где они проявляются.

Явление изомерии сыграло важную роль в развитии органической химии на том этапе, когда не было прямых методов установления строения молекул. На основе числа известных изомеров можно было делать выводы о структуре веществ. Это было использовано А. М. Бутлеровым при разработке теории строения органических соединений.

Вопросы и задания

1. Дайте определение понятия «гомологический ряд».
2. Какие вещества называют гомологами?
3. Охарактеризуйте понятие «изомерия».
4. Какие вещества называют изомерами?
5. Перечислите известные вам виды изомерии.
6. Напишите структурные формулы изомеров бутана C_4H_{10} . Напишите формулы изомерных нециклических углеродных структур C_6 .

7.5. Классификация и номенклатура органических соединений

Классификация органических соединений. Главный признак, по которому классифицируют органические соединения, — это наличие и природа функциональных групп. Кроме того, в каждом классе различают нециклические (алифатические) и циклические соединения, а также низкомолекулярные и высокомолекулярные. В особый класс

выделяют гетероциклические соединения, в которых функциональная группа непосредственно включена в цикл вместе с атомами углерода. Некоторые классы органических соединений показаны на рис. 7.1.

Это только те классы, которые нам предстоит изучать. Кроме них известны обширные классы соединений, содержащие неметаллы (серу, фосфор, кремний, бор и др.), а также металлы.

В табл. 7.2 охарактеризованы функциональные группы и другие структурные признаки, по которым классифицируют органические соединения.

Номенклатура (названия) органических соединений. Дать названия нескольким миллионам органических соединений — это серьезная задача, без решения которой обойтись невозможно. Сначала, по мере открытия, органическим соединениям присваивали более или менее случайные названия, связанные со способом получения, внешним видом, вкусом, запахом и т. д. Такие названия в настоящее время считают *тривиальными* (традиционными), их продолжают широко использовать. Но для удобства понимания и присвоения названий новым веществам разработаны *международные номенклатурные правила*. Они позволяют составить систематическое название любого вещества исходя из его структурной формулы. Ясно, что такое название позволяет решить и обратную задачу — написать химическую формулу вещества.

Составными частями названий органических соединений являются: корень — название *родоначального* соединения, суффикс — обозначение кратных связей и функциональных групп, префикс (приставка) — обозначение углеводородных радикалов и функциональных групп, числительные — обозначение числа функциональных групп и радикалов, цифры (локанты), указывающие положение функциональных групп, радикалов и кратных связей в молекуле.

Названия нециклических органических соединений образуют от названий неразветвленных алканов — предельных углеводов:

CH_4	Метан
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_3\text{CH}_3$	Этан
$\text{C}_3\text{H}_8, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропан
$\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	Бутан
$\text{C}_5\text{H}_{12}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Пентан
$\text{C}_6\text{H}_{14}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	Гексан
$\text{C}_7\text{H}_{16}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	Гептан
$\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Октан
$\text{C}_9\text{H}_{20}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Нонан
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	Декан и т. д.

При составлении названия алкана выбирают самую длинную углеродную цепь. Ответвления цепи, называемые радикалами R, рассматривают как заместители водорода. Приведем некоторые простейшие радикалы:

$-\text{CH}_3$	Метил
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Этил
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	Винил
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Пропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$	Изопропил

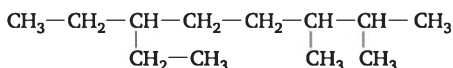
Атомы углерода в родоначальной цепи нумеруют от того конца цепи, к которому заместитель или кратная связь расположены ближе. Число заместителей обозначают числительным, а положение заместителей в цепи — цифрами.



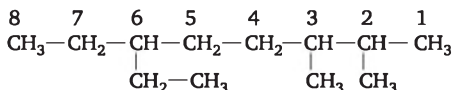
Рис. 7.1. Классификация органических соединений

Пример 7.4

Составьте название углеводорода



Выбираем самую длинную цепь и нумеруем атомы:

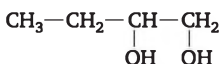


Пишем название: 2,3-диметил-6-этилоктан.

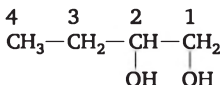
Функциональная группа также должна содержаться в родоначальной цепи. Она обозначается либо суффиксом, либо префиксом (см. табл. 7.1).

Пример 7.5

Составьте название кислородсодержащего соединения



Нумеруем атомы углерода:



Определяем по табл. 7.2, что группы —ОН обозначают суффиксом «-ол».

Пишем название: бутандиол-1,2.

Таблица 7.2

Характеристика некоторых классов органических соединений

Класс соединений	Функциональная группа, кратная связь, цикл	Суффикс или префикс в названии
Алканы	Только связи C—C и C—H	«-ан»
Алкены	Связь C=C, а также связи C—C и C—H	«-ен»
Алкины	Связь C≡C, а также связи C—C и C—H	«-ин»
Диены	Две связи C=C	«-диен»
Арены (ароматические)	Цикл C ₆ в состоянии sp ² -гибридизации	«Бензол» в качестве названия родоначальной структуры
Галогенопроизводные	—F, —Cl, —Br, —I	«Фтор-», «хлор-», «бром-», «иод-»
Спирты	Группа —ОН, связанная с sp ³ -гибридизованным атомом углерода	«-ол», «гидрокси-»
Фенолы	Группа —ОН, связанная с ареном	«Фенол-», «гидрокси-»
Альдегиды	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} $	«-аль», «окси-»

Класс соединений	Функциональная группа, кратная связь, цикл	Суффикс или префикс в названии
Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	«-ОН», «ОКСИ-»
Простые эфиры	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	«Метокси-», «Этокси» и т. д.
Кислоты	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	«-овая кислота», «карбокси-»
Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	—
Амины	$-\text{NH}_2$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}- \\ \diagdown \end{array}$	«-амин», «амино-»
Нитросоединения	$-\text{NO}_2$	«Нитро-»

Для сложных органических соединений с несколькими разными функциональными группами приходится вводить дополнительные правила.

Вопросы и задания

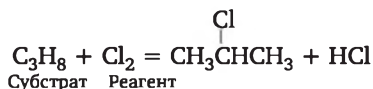
1. По каким признакам классифицируют органические соединения?
2. Какие соединения называют циклическими?
3. Приведите примеры двух- и трехэлементного органического соединения.
4. Названия каких соединений служат основой для составления названий всех других органических соединений?
5. Напишите структурные формулы соединений: бутанон-2, 2-этил-пентен-1.

7.6. Реакции органических соединений

Органические соединения могут реагировать как между собой, так и с неорганическими веществами: неметаллами, металлами, кислотами, основаниями, солями, водой и др. Поэтому их реакции оказываются очень разнообразными и по природе реагирующих веществ, и по типу происходящих превращений. Есть много именных реакций, названных в честь открывших их ученых.

Молекулу органического соединения, участвующую в реакции, называют *субстратом*.

Частицу (молекулу, ион) неорганического вещества в органической реакции называют *реагентом*.



Химическое превращение может охватить всю молекулу органического соединения. Из такого рода превращений наиболее широко известно горение, приводящее к превращению вещества в смесь оксидов. Эти реакции имеют большое значение в энергетике, а также при уничтожении отходов и токсичных веществ. С точки зрения как химической науки, так и практики особенно интересны реакции, ведущие к превращению одних органических веществ в другие. В молекуле всегда имеется один или несколько реакционноспособных участков, где происходит то или иное превращение.

Атом или группа атомов в молекуле, с непосредственным участием которых происходит изменение состава вещества и характера химических связей, называют **реакционным центром**.

В многоэлементных веществах реакционными центрами являются функциональные группы и атомы углерода, с которыми они связаны. В непредельных углеводородах реакционным центром являются атомы углерода, связанные кратной связью. В предельных углеводородах реакционным центром служат преимущественно вторичные и третичные атомы углерода.

В молекулах органических соединений обычно присутствует несколько реакционных центров, проявляющих разную активность. Поэтому, как правило, наблюдается протекание нескольких параллельных реакций, дающих разные продукты. Реакцию, протекающую с наибольшей скоростью, называют *главной*, остальные реакции — *побочными*. В получаемой смеси в наибольшем количестве содержится продукт главной реакции, а продукты побочных реакций — это примеси. После проведения реакции почти всегда следует очистка главного продукта от примесей органических веществ. Отметим, что в неорганической химии вещества обычно приходится очищать от примесей соединений других химических элементов.

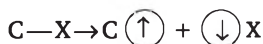
Ранее отмечалось, что органические реакции характеризуются относительно небольшими скоростями. Поэтому приходится широко использовать различные способы ускорения реакций — нагревание, облучение, катализ. Катализаторы имеют в органической химии важнейшее значение. Их роль не ограничивается огромной экономией времени при проведении химических процессов. Выбирая катализаторы, ускоряющие определенные типы реакций, можно целенаправленно осуществлять те или иные из параллельно протекающих реакций и получать заданные продукты. За время существования промышленности органических соединений открытие новых катализаторов коренным образом изменяло технологии. Например, этанол долгое время получали сбраживанием крахмала, а затем перешли на производство его присоединением воды к этилену. Но для этого потребовалось найти эффективно действующий катализатор.

Реакции в органической химии классифицируют по характеру превращения данного соединения:

- *реакции присоединения* — к органической молекуле присоединяется небольшая молекула;
- *реакции замещения* — в органической молекуле замещается атом (группа атомов) на другой атом или группу атомов;
- *реакции отщепления, или элиминирования*, — органическая молекула теряет фрагменты, образующие небольшую молекулу;
- *крекинг* — расщепление молекулы на две или несколько частей, также представляющих собой органические соединения;
- *разложение* — превращение органического соединения в простые вещества и неорганические соединения;
- *изомеризация* — превращение молекулы в другой изомер;
- *полимеризация* — образование высокомолекулярного соединения из одного или нескольких низкомолекулярных соединений;
- *поликонденсация* — образование высокомолекулярного соединения с одновременным выделением низкомолекулярного вещества (чаще всего воды).

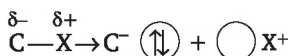
В процессах превращения органических соединений рассматривают два вида разрыва химических связей.

1. Гомолитический разрыв связи:

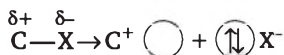


От электронной пары химической связи у каждого атома остается по одному электрону. Образующиеся частицы, имеющие неспаренные электроны, называют *свободными радикалами*. По составу такая частица может представлять собой молекулу или отдельный атом. Реакция называется радикальной.

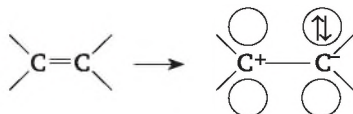
2. Гетеролитический разрыв связи:



или



В этом случае один атом сохраняет электронную пару и становится донором, или основанием. Другой атом, лишенный электронной пары, имеет свободную орбиталь и становится акцептором, или кислотой. По такому типу особенно легко разрывается π -связь при сохранении σ -связи:



Гетеролитический разрыв и образование химических связей фактически представляют собой единый согласованный процесс: постепенный разрыв имевшейся связи сопровождается образованием новой связи.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры превращения органического вещества: а) в неорганические соединения; б) в другое органическое соединение.
2. По каким признакам классифицируют реакции органических соединений?
3. Какое превращение называют реакцией замещения?
4. Как протекает реакция присоединения?
5. Какое превращение называют реакцией полимеризации?

Глава 8

УГЛЕВОДОРОДЫ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- общие формулы и формулы первых членов гомологических рядов алканов, циклоалканов, алкенов, алкадиенов, алкинов и аренов;
- общие химические свойства и методы получения углеводородов;
- практическое значение углеводородов;
- состав нефти и основные нефтяные продукты;

уметь

- называть углеводороды согласно систематической номенклатуре;
 - составлять молекулярные и структурные формулы углеводородов и их гомогенопроизводных;
 - составлять уравнения реакций превращения углеводородов и получения их производных;
 - объяснять взаимное влияние атомов;
 - применять правила безопасной работы с углеводородами.
-

8.1. Общая характеристика

Углеводороды относятся к числу важнейших веществ, определяющих уклад жизни современной цивилизации. Они служат источником энергии (энергонасителями) для наземного, воздушного и водного транспорта, для отопления жилищ. Это также сырье для производства сотен продуктов бытовой химии, упаковочных материалов и т. д. Начальным источником всего перечисленного является нефть и природный газ. От наличия их запасов зависит благосостояние государств. В средствах массовой информации редко приходится слышать о ценах на металлы или аммиак, но регулярно дают сообщения о ценах на нефть.

Наиболее известные углеводороды — это метан и пропан, используемые в бытовых газовых плитах. Метан транспортируют по трубам, а пропан перевозят и хранят в баллонах красного цвета. Еще один углеводород изобутан (метилпропан), газообразный при нормальных условиях, можно видеть в жидком состоянии под давлением в прозрачных зажигалках. Продукты переработки нефти — бензин, керосин, дизельное топливо — представляют собой смеси углеводородов разного состава. Смесями более тяжелых углеводородов являются полужидкий вазелин

и твердый парафин. К углеводородам относится и хорошо известное вещество, применяемое для защиты шерсти и меха от моли, — нафталин. Главными разновидностями углеводородов с точки зрения состава и строения молекул являются предельные углеводороды, или *алканы*, циклические предельные углеводороды — *циклоалканы*, непредельные, т. е. содержащие кратные связи, углеводороды — *алкены* и *алкины*, циклические ароматические углеводороды — *арены*. Некоторые гомологические ряды углеводородов охарактеризованы в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Гомологические ряды углеводородов

Название ряда	Общая формула	Первый член ряда	Особенности структуры
Алканы	C_nH_{2n+2}	CH_4	Зигзагообразные цепи; возможны разветвления цепей
Циклоалканы	C_nH_{2n}	C_3H_6	Наличие циклов из углеродных атомов
Алкены	C_nH_{2n}	C_2H_4	Наличие двойной связи $C=C$
Алкины	C_nH_{2n-2}	C_2H_2	Наличие тройной связи $C\equiv C$
Сопряженные алкадиены	C_nH_{2n-2}	C_4H_6	Наличие двух двойных связей $C=C-C=C$
Арены	C_nH_{2n-6}	C_6H_6	Наличие шестичленных циклов с тремя двойными связями

Вопросы и задания

1. Назовите важнейшие гомологические ряды углеводородов.
2. В каких гомологических рядах углеводородов нет кратных связей?
3. Перечислите важнейшие области применения углеводородов.

8.2. Предельные углеводороды

В гл. 7 приведены некоторые данные о предельных углеводородах. Это подкласс углеводородов, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образуют связи с атомами водорода и соседними атомами углерода.

Алканы

На рис. 8.1 представлены модели молекул трех самых легких алканов. В первом соединении этого ряда — метане CH_4 атом углерода связан только с атомами водорода. В этане C_2H_6 появляется связь между атомами углерода. В пропане C_3H_8 появляется атом углерода, связанный с двумя другими атомами углерода. Для алканов характерна изомерия углеродного скелета. Простейший алкан, имеющий изомеры, — это бутан. В одном из изомеров четыре атома углерода образуют цепочку, а в другом возникает разветвление: к цепочке из трех атомов четвертый

присоединен посередине. Соединения с неразветвленными молекулами называют нормальными, или *n*-алканами, а с разветвленными — изоалканами.

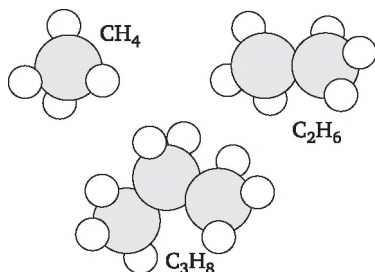


Рис. 8.1. Модели молекул простейших алканов

Данные о названиях и некоторых физических свойствах *n*-алканов приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Названия и температуры кипения и плавления нормальных алканов

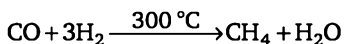
Алкан	Формула	Температура, °С		Алкан	Формула	Температура, °С	
		плавления	кипения			плавления	кипения
Метан	CH ₄	–182,5	–161,5	Ундекан	C ₁₁ H ₂₄	–26,5	196,0
Этан	C ₂ H ₆	–183,3	–88,6	Додекан	C ₁₂ H ₂₆	–12,0	214,5
Пропан	C ₃ H ₈	–187,7	–42,1	Тридекан	C ₁₃ H ₂₈	–6,2	234,0
Бутан	C ₄ H ₁₀	–138,3	–0,5	Тетрадекан	C ₁₄ H ₃₀	5,5	252,5
Пентан	C ₅ H ₁₂	–129,7	36,1	Пентадекан	C ₁₅ H ₃₂	10,0	270,5
Гексан	C ₆ H ₁₄	–95,3	68,7	Гексадекан	C ₁₆ H ₃₄	18,2	286,8
Гептан	C ₇ H ₁₆	–90,6	98,4	Гептадекан	C ₁₇ H ₃₆	22,5	303,0
Октан	C ₈ H ₁₈	–56,8	125,7	Октадекан	C ₁₈ H ₃₈	28,0	317,0
Нонан	C ₉ H ₂₀	–51,0	150,8	Нонадекан	C ₁₉ H ₄₀	32,0	330,0
Декан	C ₁₀ H ₂₂	–29,7	174,1	Эйкозан	C ₂₀ H ₄₂	38,0	—

В виде индивидуальных веществ в большом количестве используют первые пять членов гомологического ряда алканов: метан, этан, пропан, бутан и пентан. Другие индивидуальные алканы применяют в научных исследованиях. Огромное практическое значение имеют смеси алканов, содержащие обычно и углеводороды других гомологических рядов. К числу таких смесей относится бензин. Он характеризуется температурным интервалом выкипания 30—205 °С. Другие виды углеводородного топлива также характеризуются интервалами выкипания, так как по мере улетучивания из них легких углеводородов

температура кипения повышается. Все алканы практически не растворимы в воде.

Получение алканов. Практически неограниченным источником любых алканов служит нефть, однако выделение из нее индивидуальных веществ представляет довольно сложную задачу. Обычные нефтепродукты представляют собой фракции, полученные при ректификации (дробной перегонке) нефти и состоящие из большого числа углеводородов.

Смесь алканов получают гидрированием угля при температуре -450°C и давлении 300 атм. Этим способом можно производить бензин, но он пока оказывается дороже, чем бензин из нефти. Метан образуется в смеси оксида углерода(II) и водорода на никелевом катализаторе:



В такой же смеси на катализаторах, содержащих кобальт, получают смесь углеводородов, а также отдельные углеводороды — алканы и циклоалканы.

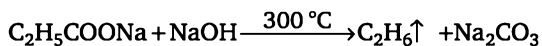
Известны лабораторные методы получения индивидуальных алканов. Карбиды некоторых металлов при гидролизе дают метан:



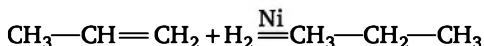
Галогенопроизводные алканов реагируют с щелочным металлом, образуя углеводороды с удвоенным числом атомов углерода в молекуле (реакция Вюрца). Атомы металла отнимают атомы галогена от галогенопроизводного, а остающиеся радикалы соединяются между собой:



Натриевые соли органических кислот при нагревании с щелочью теряют карбоксильную группу (декарбоксилируются) с образованием алкана:



Алканы образуются также при гидрировании непредельных углеводородов:



Химические свойства алканов. Предельные углеводороды представляют собой наименее активные органические вещества. Их устаревшее название «парафины» отражает слабое сродство (реакционную способность) по отношению к другим веществам. Они реагируют, как правило, не с обычными молекулами, а лишь со свободными радикалами. Поэтому реакции алканов идут в условиях образования свободных радикалов — при высокой температуре или облучении. Алканы

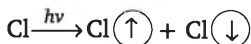
могут участвовать в реакциях горения, частичного окисления, замещения водорода, дегидрирования, изомеризации и крекинга.

Важнейшей реакцией для энергетики является горение. Основная масса производимых нефтяной промышленностью продуктов идет на сжигание. Процессы горения углеводородов в двигателях исследованы чрезвычайно подробно. Об этом говорит, например, точность, с которой определена теплота сгорания изомера октана 2,2,4-триметилпентана, который известен под техническим названием изооктан: $\Delta_c H^\circ = -5464,99$ кДж/моль. Эксплуатационные свойства сортов бензина характеризуют по отношению к смесям изооктана и нормального гептана с определенной массовой долей первого. Например, сорт бензина АИ-92 по характеристикам горения соответствует смеси, содержащей 92 % изооктана.

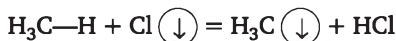
Для химической промышленности все большее значение приобретают реакции частичного окисления алканов с образованием кислородсодержащих производных. Бутан окисляется кислородом в присутствии специального катализатора при температуре ниже температуры горения, образуя уксусную кислоту:



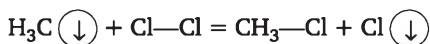
Среди реакций замещения алканов наиболее важны реакции с галогенами. Реакция начинается с распада неустойчивой молекулы галогена на два атома или, как часто говорят, на два свободных радикала:



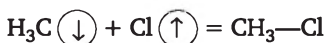
Распад идет при поглощении кванта ультрафиолетового излучения. Радикал отнимает атом водорода от алкана, например от метана:



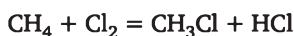
Новый молекулярный радикал метил CH_3 реагирует с молекулой хлора, образуя продукт замещения и одновременно новый радикал хлора:



Далее повторяются те же самые стадии этой цепной реакции. Каждый радикал может породить цепь превращений из сотен тысяч звеньев. Возможны и столкновения радикалов между собой, приводящие к обрыву цепей:



Суммарное уравнение цепной реакции имеет вид

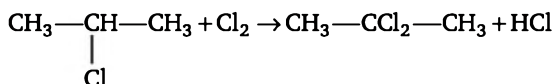


Продукт реакции — хлорметан относится к классу галогензамещенных углеводородов. В смеси по мере образования хлорметана начинается реакция замещения второго атома водорода на хлор, потом третьего и т. д.:



На третьей стадии образуется хорошо известное вещество хлороформ CHCl_3 , применяемое в медицине для наркоза. Продукт полного замещения водорода на хлор в метане — тетрахлорид углерода CCl_4 относят иногда к органическим, а иногда к неорганическим веществам. Однако если строго придерживаться определения понятия «органическое соединение», то это соединение неорганическое.

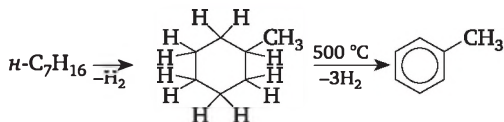
При хлорировании гомологов метана более реакционноспособными оказываются вторичные и третичные атомы углерода. Из пропана получается смесь 1-хлорпропана и 2-хлорпропана с большей долей последнего. Замещение второго атома водорода на галоген идет преимущественно у того же атома углерода:



Алканы подвергаются различным превращениям при нагревании в присутствии специальных катализаторов. При нагревании с катализатором на основе металлического никеля низшие алканы дегидрируются, переходя в непредельные соединения:

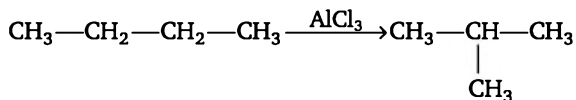


Алканы с шестью и более атомами углерода в цепи циклизуются на оксидных катализаторах ($\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), образуя циклоалканы с шестичленным кольцом и арены:



Эту реакцию называют *дегидроциклизацией*.

При каталитических превращениях алканов может происходить изомеризация углеродного скелета. Нормальные алканы превращаются в изоалканы:



Промышленная переработка алканов для улучшения качества моторного топлива и получения углеводородов для дальнейшей химической переработки называется *риформинг*. Этот процесс заключается как

в изомеризации углеродного скелета, так и в дегидрировании. Катализатором служит металлическая платина, нанесенная на оксид алюминия.

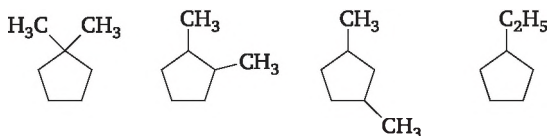
Важное значение для переработки нефти имеет также *крекинг* — расщепление молекулы высшего алкана на две молекулы, одна из которых — алкан, другая — алкен. Катализаторами крекинга служат алюмосиликаты. Расщепление идет преимущественно посередине молекулы:



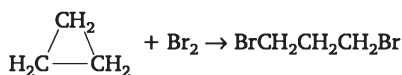
Циклоалканы

Атомы углерода могут образовывать циклический углеродный скелет. Минимальное число атомов в таком цикле — три. Если представить себе нормальный алкан, превращающийся в циклическую молекулу, то будет понятно, что концевые атомы углерода алкана теряют по одному атому водорода, образуя новую связь между собой. Поэтому общая формула гомологического ряда циклоалканов C_nH_{2n} , вместо $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ у гомологического ряда алканов. Циклоалканы (нафтены) имеются в составе нефти, а также образуются циклизацией алканов.

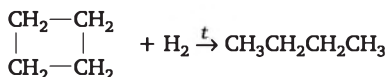
Циклоалканы могут иметь радикалы, присоединенные к атомам цикла. Вследствие этого возникает более разнообразная изомерия углеродного скелета. Рассмотрим циклоалкан C_7H_{14} с пятичленным циклом. В его молекуле два атома углерода вне цикла образуют либо два радикала CH_3 , либо радикал этил C_2H_5 . Получаются четыре изомера:



По многим химическим свойствам и низкой химической активности циклоалканы с пятью и более атомами углерода в кольце похожи на нециклические алканы. Для них возможны реакции замещения. Молекулы циклопропана C_3H_6 и циклобутана C_4H_8 менее устойчивы, так как в них углы между связями $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ значительно отличаются от нормального тетраэдрического угла $109,5^\circ$, характерного для углерода в состоянии sp^3 -гибридизации. Это приводит к уменьшению энергии связи. При действии галогенов происходит разрыв циклов и присоединение атомов галогена на концах цепочки:



При действии водорода на циклобутан образуется нормальный бутан:

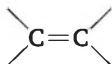


Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называют алканами?
2. Какие существуют разновидности алканов?
3. Сгруппируйте алканы по признаку агрегатного состояния при температуре 20 °C и нормальном атмосферном давлении (по данным табл. 8.2).
4. Напишите три химические реакции, продуктами которых являются алканы.
5. Напишите структурные формулы изомеров гексана.
6. Пентан имеет три изомера. Напишите их структурные формулы.
7. Напишите структурную формулу изооктана и реакцию его горения.
8. Напишите реакции этана с кислородом и хлором.

8.3. Этиленовые углеводороды

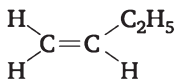
Углеводороды, содержащие меньшее число атомов водорода, чем алканы с таким же числом атомов углерода, вследствие наличия в их молекулах кратных связей, называют *непредельными*, или *ненасыщенными*. Простейший гомологический ряд непредельных углеводородов — *алкены* C_nH_{2n} , имеющие одну двойную связь:



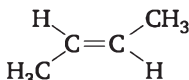
К оставшимся двум связям каждого атома углерода присоединяются атомы водорода и насыщенные углеводородные радикалы.

Первым членом ряда алкенов является этен (этилен) C_2H_4 . За ним идут пропен (пропилен) C_3H_6 , бутен (бутилен) C_4H_8 , пентен C_5H_{10} и т. д. Особое название «винил» имеет радикал $CH_2=CH-$ с двойной связью. Формула гомологического ряда алкенов совпадает с формулой соответствующего ряда циклоалканов. Поэтому алкены и циклоалканы с одинаковым числом атомов углерода представляют собой изомеры, относящиеся к разным классам.

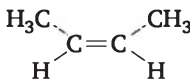
В алкенах встречается изомерия углеродного скелета, изомерия положения двойной связи, а также особый вид изомерии, связанный с пространственным расположением атомов, — *цис-транс*-изомерия. Атомы углерода с двойной связью находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Все их σ -связи ориентированы в одной плоскости под углами 120°. Поэтому четыре атома, непосредственно связанные с этими атомами углерода, расположены в одной плоскости по вершинам четырехугольника. Если, например, присоединены два атома водорода и две группы $-CH_3$, то одинаковые атомы могут оказаться в смежном или диагональном положении. Изомер первого типа называют *цис*-изомер, второго типа — *транс*-изомер. Алкены этен и пропен изомеров не имеют, у бутена появляются все виды изомерии:



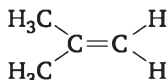
Бутен-1



транс-Бутен-2



цис-Бутен-2



Метилпропен

Физические свойства изомеров сильно отличаются; так, изомеры бутена имеют следующие температуры кипения, °С:

Бутен-1	-5,0	цис-Бутен-2	1,0
транс-Бутен-2	-2,5	Метилпропен	-6,0

Пример 8.1

Все алкены имеют одинаковый элементный состав как по массе (85,71 % углерода и 14,29 % водорода), так и по соотношению числа атомов $N(C) : N(H) = 1 : 2$. Можно ли считать, что каждый алкен является изомером по отношению к другим алкенам?

В определении понятия «изомерия» имеется условие, что изомеры имеют одинаковую молекулярную массу. Поэтому члены гомологического ряда алкенов не являются изомерами.

Энергия двойной связи $C=C$ составляет 606 кДж/моль, одинарной σ -связи — 347 кДж/моль. Повышенная прочность двойной связи проявляется в уменьшении расстояния между атомами углерода до 0,133 нм по сравнению с 0,154 нм для одинарной связи $C-C$. Несмотря на формальную прочность, именно двойная связь в алкенах оказывается главным реакционным центром. Электронная пара π -связи (рис. 8.2) образует достаточно рассеянное облако, относительно удаленное от атомных ядер, вследствие чего оно подвижно и чувствительно к влиянию других электронов. π -Облако смещается к одному из двух атомов углерода, которым оно принадлежит, под влиянием заместителей в молекуле алкена, а также под действием атакующей молекулы. Этим и обусловлена высокая химическая активность алкенов по сравнению с алканами. Смесь газообразных алканов не реагирует с бромной водой, но при наличии примеси алкенов происходит обесцвечивание бромной воды. Эта проба используется для обнаружения алкенов.

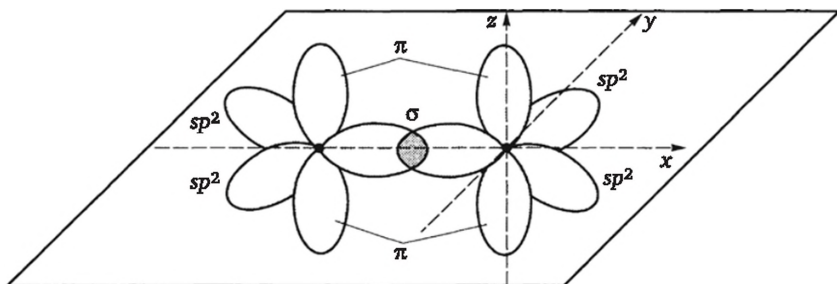
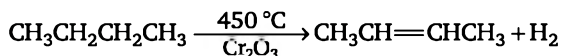


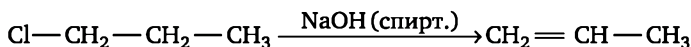
Рис. 8.2. Образование кратной связи между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридизации

Получение алкенов. Известно, что алканы могут превращаться в непредельные соединения. Это происходит в результате отнятия водо-

рода (дегидрирования) и крекинга. Дегидрирование бутана дает преимущественно бутен-2:



Для проведения дегидрирования и крекинга требуется довольно высокая температура. При обычных условиях или несильном нагревании алкены образуются из галогенопроизводных. Хлор- и бромалканы реагируют с щелочью в спиртовом растворе, отщепляя галоген и водород от двух соседних атомов углерода:

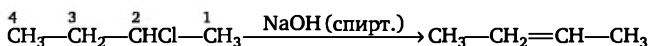


Если к этим соседним атомам углерода присоединено разное число атомов водорода, то отщепление (элиминирование) идет по *правилу Зайцева*.

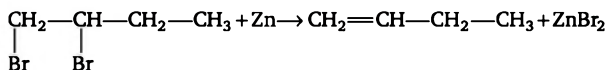
В реакции элиминирования водород преимущественно отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода.

Пример 8.2

Напишите реакцию элиминирования 2-хлорбутана. Водород отщепляется от менее гидрогенизированного атома углерода C(3), а не от C(1):

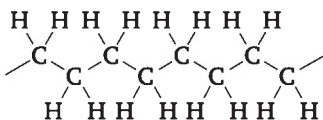


При действии металлов цинка и магния на дигалогеналканы с соседним положением галогенов также образуются алкены:



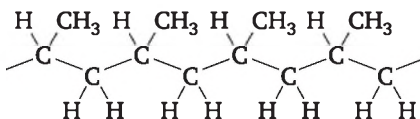
Химические свойства алкенов. Алкены могут разлагаться при очень высокой температуре до простых веществ, могут полимеризоваться, превращаясь в высокомолекулярные вещества.

Реакции полимеризации. Этилен полимеризуется при высоком давлении (~1500 атм) с добавкой небольшого количества кислорода в качестве инициатора, дающего свободные радикалы. Из жидкого в этих условиях этилена получается белая упругая масса, прозрачная в тонком слое — *полиэтилен*. Это хорошо знакомый всем материал. Производство полиэтилена началось в 1955 г. Он существенно повлиял на быт, так как из полиэтилена стали изготавливать упаковочную пленку, а потом и многие другие изделия. Этот полимер состоит из очень длинных молекул



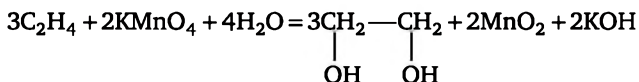
Молекулярная масса (M_r) составляет 20 000—40 000. По структуре это предельный углеводород, но на концах молекул могут находиться атомы кислорода. При большой молекулярной массе доля концевых групп очень мала и установить их природу трудно.

Полимеризация этилена происходит также при небольшом давлении в присутствии особых катализаторов Циглера — Натта. Полиэтилен, получаемый при каталитической полимеризации, лучше по механическим свойствам, но быстрее стареет, т. е. разрушается под действием света и других факторов. Из других полимеров алкенов наиболее важен полипропилен. Из него получается более жесткая и менее прозрачная пленка, чем из полиэтилена. Полимер, получаемый в присутствии катализатора, имеет правильную *изотактическую* структуру, в которой все группы CH_3 расположены по одну сторону от цепочки атомов углерода:

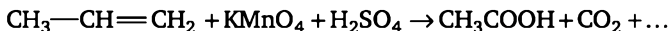


При полимеризации под высоким давлением получается *атактический* полипропилен со случайным расположением радикалов CH_3 . Это вещество с совершенно другими свойствами: жидкость с температурой затвердевания -35°C .

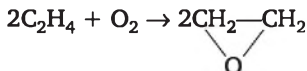
Реакции окисления. Алкены в обычных условиях окисляются по двойной связи растворами перманганата калия и других окислителей. В слабощелочной среде образуются *гликоли* — двухатомные спирты:



В кислой среде при нагревании алкены окисляются с полным разрывом молекулы по двойной связи:



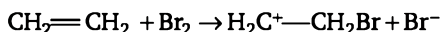
Этилен окисляется кислородом на катализаторе $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием циклического кислородсодержащего вещества, называемого окисью этилена:



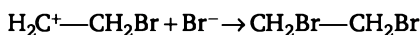
Это очень важный продукт химической промышленности, получаемый ежегодно в количестве нескольких миллионов тонн. Он используется для производства полимеров и моющих средств.

Реакции присоединения. К алкенам по двойной связи присоединяются молекулы галогенов, галогеноводородов, воды и др.

При реакции с галогеном, например бромом, галоген притягивает электронную пару π -связи и присоединяется к атому углерода, причем второй атом углерода, лишенный электрона, приобретает положительный заряд:

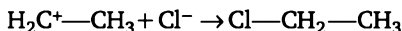
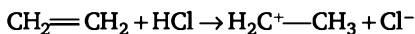


На следующей стадии ион брома присоединяется к атому углерода по донорно-акцепторному механизму:



Это пример того, как химические связи разрываются и образуются без нарушения имеющихся электронных пар.

При реакции с галогеноводородом к алкену в первую очередь присоединяется протон, а затем галоген, как в реакции с бромом:



В случае присоединения воды протонов оказывается мало (вода — слабый электролит), и реакция идет только в присутствии кислоты в качестве катализатора. Присоединение галогеноводородов и воды к гомологам этилена идет по правилу *Марковникова*.

В реакциях присоединения галогеноводородов и воды к непредельным углеводородам водород преимущественно образует связь с наиболее гидрогенизированным атомом углерода.

Пример 8.3

Напишите реакцию присоединения бромоводорода к пропену.

Согласно правилу Марковникова присоединение бромоводорода будет происходить следующим образом:



Сущность правила Марковникова заключается в том, что углеводородные радикалы представляют собой менее электроотрицательные (более электронодонорные) заместители, чем атом водорода.

Поэтому подвижные π -электроны смещаются к sp^2 -углероду, не связанному с радикалом или связанному с меньшим числом радикалов. Естественно, что водород H^+ атакует атом углерода с отрицательным зарядом. Он и является более гидрогенизированным.

В функциональных производных алкенов замещение может идти против правила Марковникова, однако при рассмотрении смещения электронной плотности в конкретных молекулах всегда оказывается, что водород присоединяется к атому углерода, на котором имеется повышенная электронная плотность.

Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называют алкенами?
2. Напишите структурные формулы шести изомеров пентена.
3. Напишите формулу углеводорода с молекулярной массой 56.
4. Какой вид изомерии не характерен для алканов, но характерен для алкенов?
5. Напишите структурные формулы *цис*-, *транс*-изомера пентена.
6. Напишите две реакции получения алкенов из галогенопроизводных.
7. Напишите реакцию крекинга *n*-алкана $C_{12}H_{26}$.
8. Сколько молекул этилена вошло в состав одной молекулы полиэтилена с молекулярной массой $M_r = 28\ 000$?

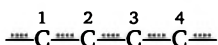
8.4. Диеновые углеводороды

Углеводороды с двумя двойными связями называют *алкадиенами*, или *диенами*. Общая формула диенов C_nH_{2n-2} . Существует несколько гомологических рядов диеновых углеводородов (диенов), из которых мы рассмотрим только сопряженные диены. На их основе получают различные виды каучука и резины, и этим определяется их огромное хозяйственное значение.

Под *сопряжением* подразумевают наличие в молекуле двух или нескольких двойных связей, чередующихся с одинарными связями:



Однако в действительности дело обстоит гораздо сложнее. Все атомы углерода цепочки находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Они имеют по одному электрону на негибридных p -орбиталях, и каждый атом может образовать π -связь как с «соседом» слева, так и с «соседом» справа. Поэтому возникает единое для всей цепочки облако p -электронов (рис. 8.3), и все изображенные связи приобретают кратность, промежуточную между 1 и 2. Это и есть сопряженные двойные связи, их часто изображают сплошной и пунктирной линиями:



Сопряжение двойных связей повышает устойчивость молекулы.

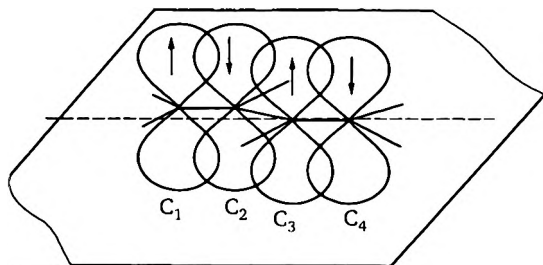
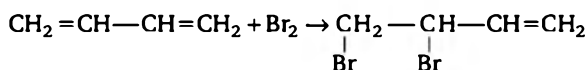
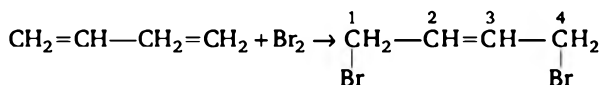


Рис. 8.3. Перекрывание *p*-орбиталей в молекуле диена

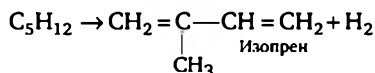
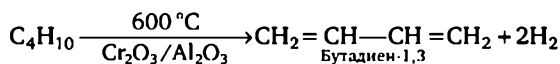
Связь между вторым и третьим атомами углерода оказывается укороченной по сравнению с обычной одинарной связью, чем подтверждается ее повышенная кратность. При низкой температуре сопряженные диены ведут себя преимущественно как соединения с двумя двойными связями, а при повышенной температуре — как соединения с сопряженными связями. Бутадиен присоединяет молекулу Br_2 при температуре -80°C в положение 1,2:



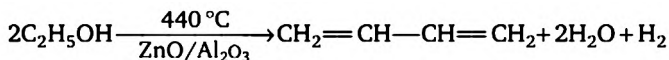
При повышении температуры до 40°C присоединение брома идет к атомам углерода 1 и 4, что является следствием сопряжения связей:



Получение диенов. Важнейшие диены — бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен) — получают из бутановой и пентановой фракций, являющихся продуктами переработки природного газа:



Бутадиен получают также по методу Лебедева из спирта:



Полимеризация диенов. Бутадиен и изопрен легко полимеризуются с образованием различных каучуков. Катализаторами полимеризации могут служить щелочные металлы, органические соединения щелочных металлов, катализаторы Циглера — Натта. Полимеризация идет

по типу 1,4-присоединения. Молекулы каучуков по строению относятся к несопряженным полиенам, т. е. углеводородам с большим числом двойных связей. Это гибкие молекулы, способные как растягиваться, так и сворачиваться в клубки. На двойных связях в каучуках возникает как *цис*-, так и *транс*-расположение атомов водорода и радикалов. Наилучшими свойствами обладают *цис*-бутадиеновый и *цис*-изопреновый (природный) каучуки, их строение схематично показано на рис. 8.4. В природе встречается также *транс*-полиизопрен (гуттаперча). В молекулах каучуков возможно внутреннее вращение вокруг связей, изображенных на рис. 8.4 пунктиром. Каучуки, в молекулах которых при двойных связях имеется как *цис*-, так и *транс*-конфигурация, называют *нерегулярными*. По свойствам они уступают регулярным каучукам.

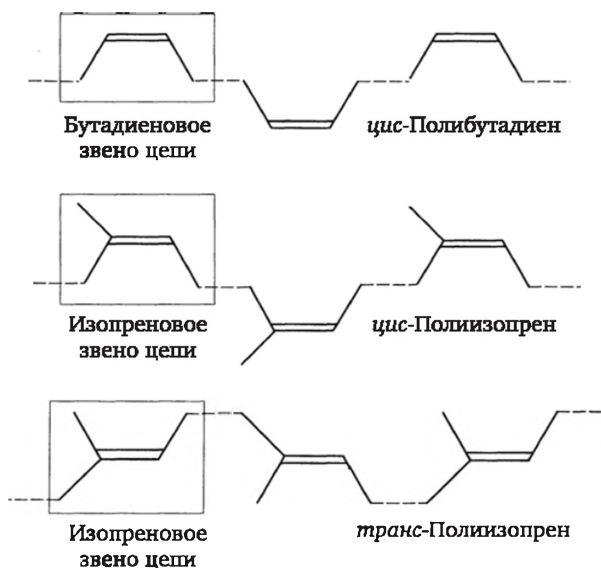


Рис. 8.4. Строение некоторых каучуков

Из каучуков производят резину, практическое применение которой необычайно широко. Наибольшее количество резины идет на изготовление автомобильных покрышек. Применяют резиновые изделия и в домашнем хозяйстве и медицине. Для получения резины каучук смешивают с серой и нагревают. В эти смеси добавляют также различные наполнители и пигменты. Атомы серы присоединяются по двойным связям в молекулах каучука, создавая между ними множество мостиков. Образуется пространственная сетка связей, объединяющая практически в одну молекулу все имеющиеся молекулы каучука. В то время как каучук растворяется в углеводородах, резина способна только набухать, вбирая растворитель в пустые ячейки между участками углеводородных цепей и серными мостиками.

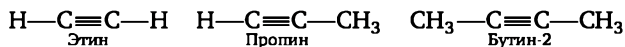
Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называют диенами?
2. Напишите структурные формулы двух важнейших диеновых углеводородов.
3. Какой из двух углеводородов может относиться к гомологическому ряду диенов: C_6H_{12} или C_7H_{12} ?
4. Как называют полимеры, образуемые диенами?
5. Напишите формулу бутадиенового каучука.

8.5. Ацетиленовые углеводороды

Еще один гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n-2} составляют углеводороды с тройной связью $—C\equiv C—$ между атомами углерода.

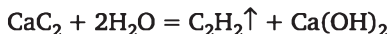
Первым членом ряда является ацетилен C_2H_2 , или согласно систематической номенклатуре этин. Следующие члены ряда: пропин C_3H_4 , бутин C_4H_6 , пентин C_5H_8 и т. д. Подобно алкенам и диенам это тоже ненасыщенные углеводороды, но в данном ряду атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в состоянии *sp*-гибридизации. Их гибридные орбитали направлены в противоположные стороны под углом 180° и создают линейную группировку, включающую водород или углеродные атомы радикалов:



Тройная связь в алкинах характеризуется энергией $E_{св} = 828$ кДж/моль. Это на 222 кДж/моль больше, чем энергия двойной связи в алкенах. Несмотря на наличие такой прочной связи, ацетилен неустойчив и может разлагаться со взрывом на водород, уголь и метан. Это свойство объясняется тем, что в продуктах разложения уменьшается число менее прочных π -связей, вместо которых возникают σ -связи в метане, водороде и угле. С неустойчивостью ацетилена связано выделение большого количества энергии при его сгорании. Температура пламени достигает $3150^\circ C$; этого достаточно для резки и сварки стали. Ацетилен хранят и перевозят в баллонах белого цвета, в которых он находится в ацетоновом растворе под давлением ~ 10 атм.

Для алкинов характерна изомерия углеродного скелета и изомерия положения кратной связи. Пространственная *цис-транс*-изомерия отсутствует. Общая формула гомологического ряда алкинов совпадает с формулой диенов. Члены этих рядов с одинаковым числом атомов углерода представляют собой изомеры, относящиеся к разным классам.

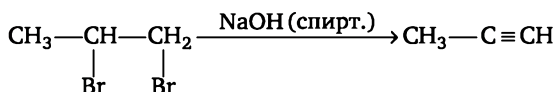
Получение алкинов. Ацетилен образуется при гидролизе карбида кальция:



Другой практически важный способ получения ацетилена основан на быстром нагревании метана до $1500\text{—}1600^\circ C$. При этом метан раз-

лагается и одновременно образуется до 15 % ацетилена. Смесь газов быстро охлаждают. Ацетилен отделяют растворением в воде под давлением.

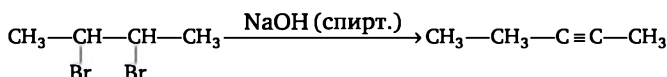
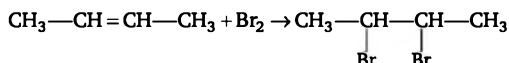
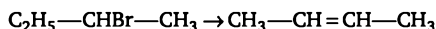
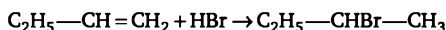
Алкины образуются при двойном элиминировании дигалогенопроизводных:



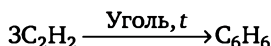
Пример 8.4

Получите бутин-2 из бутена-1 в четыре стадии.

Синтез бутина-2 из бутена-1 будем осуществлять следующим образом:



Химические свойства алкинов. Ацетилен взрывается при температуре ~500 °С или под давлением более 20 атм. Молекулы ацетилена могут также соединяться между собой. При пропускании над нагретым углем ацетилен тримеризуется, образуя бензол:



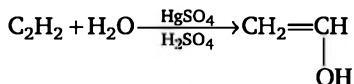
Перманганат калия в слабощелочной среде окисляет алкины без разрыва σ -связи между атомами углерода:



В данном примере продуктом реакции является оксалат калия — соль щавелевой кислоты. Окисление перманганатом калия в кислой среде приводит к полному разрыву тройной связи между атомами углерода:



Несмотря на большую ненасыщенность молекул, реакции присоединения у алкинов идут труднее (медленнее), чем у алкенов. Алкины последовательно присоединяют две молекулы галогена. Присоединение галогеноводородов и воды идет по правилу Марковникова. Для присоединения воды необходим катализатор — сульфат ртути в кислой среде (реакция Кучерова):

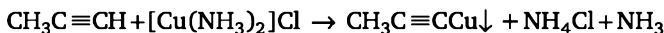
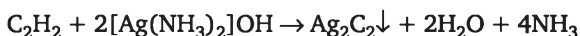


Гидроксогруппа —ОН, связанная с sp^2 -гибридизованным атомом углерода, неустойчива. Электронная пара смещается от атома кислорода к атому углерода, а протон переходит к следующему атому углерода:



Таким образом, конечным продуктом реакции ацетилена с водой оказывается этаналь (уксусный альдегид).

Углерод в состоянии sp -гибридизации характеризуется несколько большей электроотрицательностью, чем в состояниях sp^2 и sp^3 . Поэтому в алкинах полярность связи С—Н повышена, и водород становится относительно подвижным, проявляя очень слабые кислотные свойства. Он может быть замещен при обменной реакции алкина с солью тяжелого металла. Обычно используют аммиачный раствор оксида серебра или аммиачный раствор хлорида меди(І). В случае ацетилена получаемые продукты замещения называют *ацетиленидами*:



К ацетиленидам относится и карбид кальция CaC_2 .

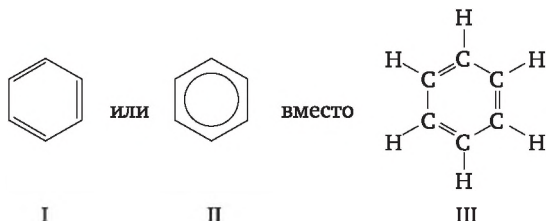
Вопросы и задания

1. Какие углеводороды называют алкинами?
2. Какие названия имеет первый член гомологического ряда алкинов?
3. Возможна ли *цис-транс*-изомерия у гомологов этина?
4. Напишите формулы изомеров C_5H_8 с тройной связью.
5. Какие вещества можно получить действием цинка и щелочи (по отдельности) на 1,2-дихлорпропан?
6. Напишите реакцию замещения водорода в ацетилене на металл.

8.6. Ароматические углеводороды

Среди гомологических рядов углеводородов ароматические углеводороды, или арены, занимают особое место, так как содержат очень устойчивый плоский углеродный цикл C_6 с сопряженными двойными связями, имеющийся не только в молекулах соответствующих углеводородов, но и огромного количества их производных с галогенами, кислородом, азотом, серой и другими элементами. Первым членом этого гомологического ряда является бензол C_6H_6 ; общая формула его гомологов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Из гомологов бензола наиболее часто используются толуол (метилбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ксилолы (диметилбензол, имеющий

три изомера) $C_6H_4(CH_3)_2$, кумол (изопропилбензол) $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Формулы бензола и его производных принято записывать без обозначения атомов углерода в цикле и атомов водорода, связанных с ними. Для бензола получается формула



Перечисленные гомологи бензола имеют следующие формулы:



При составлении систематических названий аренов и их производных бензол рассматривают в качестве родоначальной структуры. Поэтому систематическое название толуола — метилбензол, о-ксилола — 1,2-диметилбензол, кумола — изопропилбензол. Следует обратить внимание на название ароматического радикала — C_6H_5 — фенил.

В бензольном цикле атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Электронные облака на p -орбиталях атомов углерода, не участвующих в гибридизации, ориентированы перпендикулярно плоскости цикла; они образуют π -связи. Как мы уже знаем, π -связи в цепочке атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации имеют особые свойства и называются сопряженными. В данном случае имеется не цепочка, а цикл из таких атомов углерода. Сопряжение связей в замкнутой системе атомов становится полным, кратность связей между атомами цикла выравнивается, принимая значение 1,5, и все связи становятся одинаковыми (это показывает формула II). Это особая разновидность сопряженных связей, придающая молекулам ряд специфических свойств, которые и включают понятие «ароматичность».

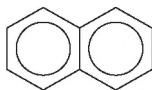
Под ароматичностью подразумевают наличие плоского цикла с устойчивой кольцевой системой π -связей. Число электронных облаков для образования такой системы должно удовлетворять формуле $4n + 2$, где $n = 1, 2, 3, \dots$; в случае бензола и его производных $n = 1$, а значит $4n + 2 = 6$. Ароматические соединения характеризуются высокой устойчивостью, пониженной способностью к реакциям присоединения и сильно выраженной способностью к реакциям замещения

водорода у атомов углерода в кольце. Ароматические соединения образуются в природных условиях и играют важную роль в химии жизни.

Ароматическое соединение — это соединение, имеющее плоский цикл и сопряженную по всему циклу π -электронную систему, состоящую из $4n + 2$ электронов.

Пример 8.5

Хорошо известное кристаллическое вещество нафталин $C_{10}H_8$, применяемое как средство для уничтожения моли, состоит из молекул, представляющих собой два бензольных кольца с общим ребром:



Является ли нафталин ароматическим соединением?

В молекуле нафталина 10 атомов углерода, имеющих по одному π -электрону. Число 10 удовлетворяет формуле ароматичности при $n = 2$. Таким образом, нафталин — ароматическое соединение.

Получение аренов. Бензол, толуол и другие арены образуются при сухой перегонке (нагревании без доступа воздуха) каменного угля. В 1 м³ получаемого газа содержится 30 г бензола и 10 г толуола.

Бензол получают из циклогексана дегидрированием с платиновым катализатором:

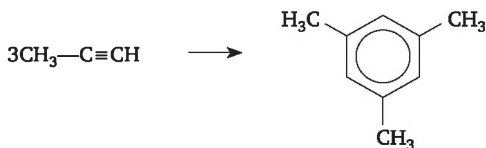


Бензол и его гомологи получают также дегидроциклизацией алканов (см. параграф 8.2) и циклотримеризацией алкинов (см. параграф 8.5).

Пример 8.6

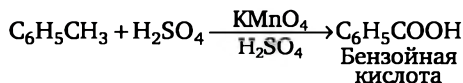
При нагревании пропена в присутствии концентрированной серной кислоты происходит его циклотримеризация. Напишите уравнение реакции.

Циклотримеризация протекает по уравнению

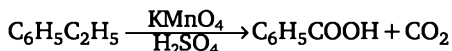


Химические свойства аренов. Бензол горит коптящим пламенем, так как повышенное относительное содержание углерода в молекуле способствует неполному сгоранию и образованию частиц сажи.

В гомологах бензола происходит окисление углеводородных радикалов. Метил окисляется до карбоксильной группы:

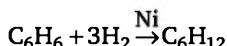


В других радикалах окисление сопровождается разрывом связи между первым и вторым атомами углерода, и тоже образуется бензойная кислота:



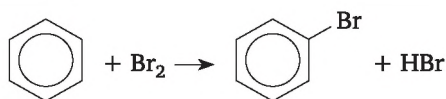
Составьте уравнения двух последних реакций.

В смеси с избытком водорода бензол гидрируется до циклогексана:

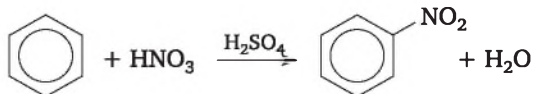


Все реакции присоединения к бензолу идут труднее, чем присоединение по двойным связям к алкенам. Хлор реагирует с бензолом при воздействии ультрафиолетовых лучей с образованием 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана, или гексахлорана. Это белое кристаллическое вещество, осаждение которого из бензольного раствора хлора впервые наблюдал М. Фарадей (1826 г.). Гексахлоран — активный инсектицид, однако он имеет серьезный недостаток: разлагается очень медленно и постепенно накапливается в почве. Применение его прекращено.

Наиболее важны реакции замещения водорода в бензоле и его производных, так как они ведут к получению очень большого количества соединений, применяющихся в качестве красителей, лекарств, дезинфицирующих средств, химикатов для сельского хозяйства. Водород замещается на атом галогена в присутствии катализатора — акцептора электронной пары. При реакции бензола с бромом таким катализатором может служить бромид железа(III) FeBr_3 . Молекула брома поляризуется и активируется, присоединяясь к катализатору. В результате реакции образуется бромбензол:

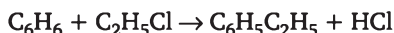


Важной реакцией бензола является нитрование:



Серная кислота действует как катализатор. Продукт реакции называется нитробензол.

Бензол реагирует с галогеналканами в присутствии безводного AlCl_3 с образованием различных гомологов (реакция Фриделя — Крафтса):



Вопросы и задания

1. Каковы особенности структуры углеводородов гомологического ряда аренов?
2. Является ли углеводород C_9H_{12} гомологом бензола? Напишите одну из возможных структурных формул.
3. Как получают бензол и его гомологи?
4. Какие химические реакции характерны для бензола?
5. Напишите уравнение реакции хлорирования бензола.
6. Напишите реакции бромирования и нитрования толуола.

Глава 9

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- состав, строение, свойства, номенклатуру, применение, способы промышленного получения спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот;

уметь

- составлять структурные формулы спиртов, фенолов, альдегидов и карбоновых кислот;
 - составлять уравнения реакций, демонстрирующих химические свойства соединений.
-

9.1. Общая характеристика

Материал предыдущей главы свидетельствует об огромном значении углеводов как сырья для промышленного органического синтеза и как энергоносителей. Однако в повседневной жизни значительно шире используют кислородсодержащие органические вещества; перечислим некоторые из них:

- пищевые продукты — сахар, глюкоза, ксилоза, крахмал, жиры, спирт (этанол), уксусная кислота, лимонная кислота;
- растворители, консерванты — ацетон, медицинский эфир, формальдегид (формалин);
- моющие средства, волокна (полиэфиры).

Между атомами углерода и кислорода образуются прочные химические связи, что видно уже на примере молекул CO_2 . Одинарная связь C—O ($E_{\text{св}} = 344$ кДж/моль) почти так же прочна, как связь C—C ($E_{\text{св}} = 348$ кДж/моль), а двойная связь C=O ($E_{\text{св}} = 708$ кДж/моль) существенно прочнее, чем связь C=C ($E_{\text{св}} = 620$ кДж/моль). Поэтому для кислородсодержащих веществ характерны превращения, ведущие к образованию двойных связей C=O . По этой же причине неустойчива угольная кислота:



Группа —ОН в органических соединениях называется **гидроксогруппа (гидроксил)**.

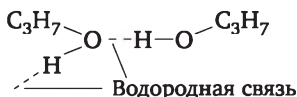
Группа —С=О в органических соединениях называется **карбонил**.

Типичные свойства, придаваемые кислородом органическим веществам: полярность, кислотность, способность образовывать водородные связи, определяются его высокой электроотрицательностью ($\chi = 3,5$), двухвалентностью, наличием двух свободных электронных пар:



Молекулы органических соединений, содержащие кислород, полярны; следствием этого является сильное притяжение между ними. Это приводит к значительному повышению температуры кипения. В табл. 9.1 приведены свойства веществ с приблизительно одинаковой молекулярной массой.

Высокие температура плавления и температура кипения ацетона (по сравнению с углеводородом) обусловлены притяжением его полярных молекул. Между молекулами пропанола-2 возникают водородные связи, аналогичные связям между молекулами воды:



поэтому температуры плавления и кипения спирта еще более повышаются.

Пример 9.1

Почему не образуются водородные связи между молекулами ацетона?

В молекулах ацетона нет атомов водорода, связанных с кислородом. Водородные связи образоваться не могут.

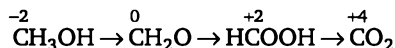
Таблица 9.1

Свойства некоторых органических веществ

Свойство	Изобутан	Ацетон	Пропанол-2
Наличие радикала или функциональной группы	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ CH_3	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\underset{\text{O}\delta-}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\delta+}{\underset{\delta-\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
Агрегатное состояние	Газ	Жидкость	Жидкость
Температура, °С: плавления кипения	-159,6 -11,7	-138,0 58,0	-86,0 82,5

Кислотность кислородсодержащих органических соединений связана с подвижностью протона полярной гидроксогруппы. Нам уже известно несколько органических кислот. Сила кислотных свойств зависит от влияния других атомов на группу —ОН.

Атом углерода, связанный с кислородом, приобретает способность окисляться с потерей атомов водорода. Например, метан CH_4 окисляется кислородом только при повышенной температуре в присутствии катализаторов. Соответствующие молекулы, содержащие кислород, окисляются в растворах перманганатом калия KMnO_4 и другими окислителями:



Молекулы, в которых имеется атом углерода, связанный с атомом кислорода и другими атомами углерода, окисляются в более жестких условиях с частичным разрушением углеродного скелета молекулы. Ацетон не окисляется в растворе дихроматом калия, в то время как изомерный ему альдегид $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ превращается в кислоту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Кислородсодержащие органические вещества классифицируют по числу и характеру связей между атомами углерода и кислорода. В зависимости от этого возникают разные функциональные группы, важнейшие из которых приведены в табл. 7.2. Соединения различаются не только по природе, но и по числу функциональных групп.

Соединения, содержащие только одну функциональную группу, называют **монофункциональными**; они составляют основу каждого класса веществ.

Соединения, содержащие две или несколько одинаковых функциональных групп, называют **полифункциональными**.

Соединения, содержащие две или несколько функциональных групп разной природы, называют **гетерофункциональными**.

Вопросы и задания

1. Какие органические вещества называют кислородсодержащими?
2. Какие виды химических связей характерны для кислорода в органических соединениях?
3. Какие общие свойства характерны для кислородсодержащих органических веществ?
4. Приведите три типа функциональных групп, образуемых кислородом.
5. Можно ли ожидать, что кислородсодержащие органические вещества лучше растворяются в воде, чем углеводороды?
6. Какие соединения называют монофункциональными, полифункциональными и гетерофункциональными?

9.2. Спирты и простые эфиры

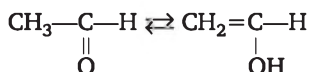
Название целого класса органических веществ (лат. *spiritus* — дух) происходит от «действующего начала» смеси, получающейся при сбраживании плодовых соков и других систем, содержащих сахар. Это «действующее начало» — винный спирт C_2H_5OH выделяется при перегонке смеси. Для спирта известно и другое название — *алкоголь*. Это слово арабского происхождения.

Спиртами называют органические соединения, в которых имеется гидроксогруппа, связанная с атомом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации.

Спирты можно рассматривать, с одной стороны, как продукты замещения атома водорода в углеводороде на гидроксогруппу, а с другой стороны, как продукты замещения одного атома водорода в воде на углеводородный радикал.

В молекуле воды может быть замещен на углеводородный радикал не только один, но и оба атома водорода. Образующиеся вещества составляют отдельный класс органических соединений, называемых простыми эфирами. Наиболее известным веществом среди простых эфиров является диэтиловый эфир, или этоксиэтан, $C_2H_5-O-C_2H_5$, называемый также медицинским эфиром и серным эфиром. Это летучая жидкость, кипящая при $36^\circ C$.

Гидроксогруппа при ненасыщенных атомах углерода неустойчива и превращается в карбонильную группу. Виниловый спирт $CH_2=CH-OH$ (в незначительном количестве) находится в равновесии с альдегидом:



Есть вещества, в которых гидроксогруппа связана с sp^2 -гибризованным атомом углерода ароматического кольца, но они рассматриваются в качестве особого класса соединений — *фенолов*.

Спирты образуют гомологические ряды (табл. 9.2), различающиеся по природе радикалов и числу гидроксогрупп.

В гомологических рядах спиртов возможны изомерия углеродного скелета и изомерия положения функциональной группы. У непредельных спиртов возникает также изомерия положения кратной связи и пространственная изомерия. Изомерами спиртов являются соединения класса простых эфиров. Среди спиртов различают разновидности, называемые *первичными*, *вторичными* и *третичными* спиртами. Это связано с характером углеродного атома, при котором находится гидроксогруппа.

Некоторые гомологические ряды спиртов

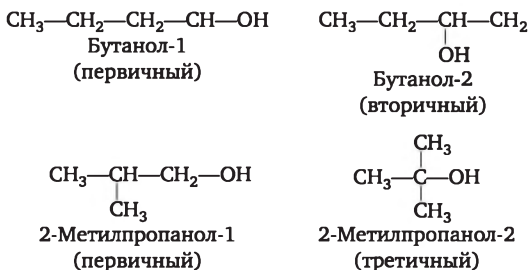
Название	Общая формула	Первый член ряда
Предельные спирты	$C_nH_{2n+1}OH$	CH_3OH
Непредельные спирты	$C_nH_{2n-1}OH$	$CH_2=CH-CH_2OH$
Ароматические спирты	$C_nH_{2n-7}OH$	$C_6H_5-CH_2OH$
Дифункциональные (двухатомные) спирты (гликоли*)	$C_nH_{2n}(OH)_2$	$\begin{array}{cc} CH_2 & - & CH_2 \\ & & \\ OH & & OH \end{array}$
Трифункциональные (трехатомные) спирты (глицерины*)	$C_nH_{2n-1}(OH)_3$	$\begin{array}{ccccc} CH_2 & - & CH_2 & - & CH_2 \\ & & & & \\ OH & & OH & & OH \end{array}$

Примечание. * Гликолями и глицеринами называют полифункциональные спирты с OH-группами у соседних атомов углерода.

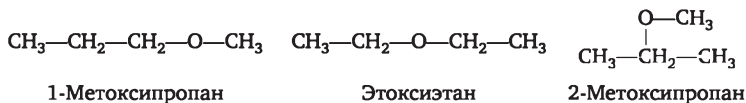
Пример 9.2

Напишите формулы всех спиртов состава $C_4H_{10}O$, а также изомерных им простых эфиров.

Спирты состава $C_4H_{10}O$ имеют формулы:



Изомерные спиртам состава $C_4H_{10}O$ простые эфиры имеют формулы:



Рассмотрим подробнее гомологический ряд предельных спиртов. Первые 12 членов этого ряда представляют собой жидкости. Метанол, этанол и пропанол смешиваются с водой в любых соотношениях вследствие структурного сходства с водой. Далее по гомологическому ряду растворимость спиртов уменьшается, так как большие (по числу атомов) углеводородные радикалы все сильнее вытесняются из водной среды, подобно углеводородам. Это свойство называют *гидрофобностью*. В противоположность радикалу гидроксогруппа притягивается

к воде, образует водородную связь с водой, т. е. проявляет *гидрофильность*. У спиртов с большими радикалами появляется свойство *поверхностной активности* — способность концентрироваться у поверхности воды за счет противоположного отношения к воде радикала и гидроксогруппы (рис. 9.1). Поверхностно-активные вещества обволакивают капли жидкостей и способствуют образованию устойчивых эмульсий. На этом основано действие моющих средств. Это, конечно, не только спирты, но и многие другие типы органических веществ. Предельные спирты устойчивы при хранении. Большинство растворимых в воде спиртов ядовиты. К наименее ядовитым относятся этанол и глицерин. Однако, как известно, этанол опасен способностью человека привыкать к его употреблению. Простейший спирт метанол похож на этанол по запаху, но крайне ядовит. Известно множество случаев отравления людей в результате ошибочного приема внутрь метанола вместо этанола. Простейший двухатомный спирт этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ в большом количестве используют для производства полимерных волокон. Раствор его применяют в качестве антифриза для охлаждения автомобильных двигателей. Этиленгликоль — сильно ядовитое вещество.

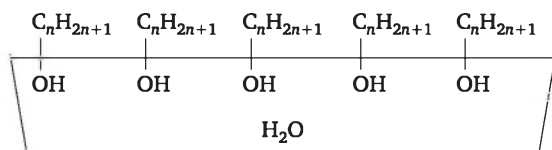
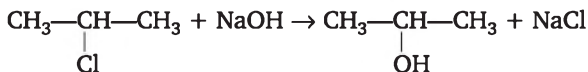


Рис. 9.1. Ориентация молекул высших спиртов на поверхности воды

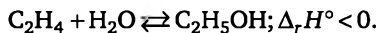
Разнообразное применение находит трехатомный спирт глицерин. Это бесцветная вязкая жидкость, без запаха, со сладким вкусом. Он входит в состав косметических и парфюмерных препаратов, кондитерских изделий, применяется для получения полимерных материалов, является одним из компонентов при синтезе жиров и получается при гидролизе жиров.

Получение спиртов. Рассмотрим несколько общих способов.

1. Гидролиз галогенопроизводных углеводов. Реакцию проводят в щелочной среде:



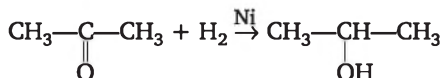
2. Присоединение воды к алкенам, и в частности, к этилену:



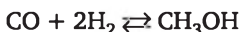
Реакция идет достаточно быстро при высокой температуре, однако при этом равновесие сильно смещается влево и снижается выход спирта. Обратная реакция называется *дегидратацией* спирта. Для повышения выхода спирта необходимо создание высокого давления и применение

катализатора, позволяющего достичь той же скорости процесса при более низкой температуре (подобно условиям синтеза аммиака). Этанол получают гидратацией этилена при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ и давлении 60—70 атм. Катализатором служит фосфорная кислота, нанесенная на оксид алюминия.

3. Восстановление карбонильных соединений. Альдегиды и кетоны присоединяют водород при нагревании в присутствии никелевого катализатора:

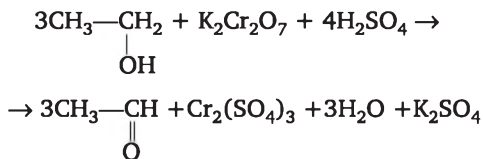


4. Известны особые способы получения этанола и метанола. Этанол получают широко известным способом брожения сахара и глюкозы, а также более сложных веществ (крахмала и др.), которые расщепляются до глюкозы. Метанол получают *синтетическим* путем из неорганических веществ:



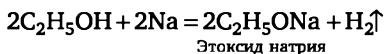
Реакцию проводят при температуре 200—300 $^\circ\text{C}$ и давлении 40—150 атм с применением катализатора $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$. Важность этого промышленного процесса понятна из того, что ежегодно производится более 14 млн т метанола. Он используется главным образом в органическом синтезе для метилирования органических веществ. Приблизительно в таком же количестве производится и этанол.

Химические свойства спиртов. Спирты являются горючими веществами. Смесь этилового спирта с углеводородами иногда используют в качестве горючего для автомобилей. Спирты окисляются кислородом в промышленных процессах, а также различными окислителями в растворах. Окисление сводится к дегидрированию. Из первичного спирта получается альдегид:

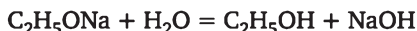


При избытке окислителя альдегид сразу же окисляется до карбоновой кислоты. Вторичные спирты окисляются до кетонов. Третичные спирты могут окисляться только в жестких условиях с частичным разрушением углеродного скелета.

Спирты проявляют кислотные свойства. Они реагируют с активными металлами с выделением водорода:



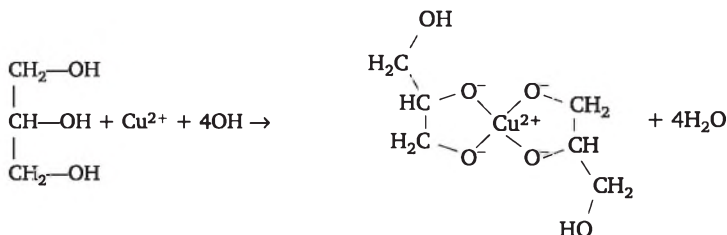
Продукты замещения водорода на атом металла в спиртах имеют общее название *алкоксиды*. Реакция идет более спокойно, чем аналогичная реакция с водой. Выделяющийся водород не загорается. Эту реакцию применяют для уничтожения остатков натрия после химических экспериментов. Реакция такого рода означает, что спирты проявляют кислотные свойства вследствие полярности связи O—H. Однако спирт практически не реагирует с щелочью. Данный факт позволяет уточнить силу кислотных свойств спиртов: это более слабые кислоты, чем вода. Поэтому этоксид натрия практически полностью гидролизуется:



У многоатомных спиртов проявляется повышенное сродство к ионам некоторых *d*-элементов. В щелочной среде последние замещают сразу два иона водорода в молекуле спирта с образованием устойчивых комплексных соединений.

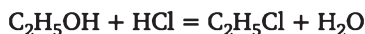
Пример 9.3

К водному раствору глицерина добавляют раствор сульфата меди, а затем раствор гидроксида натрия. При этом появляется интенсивная синяя окраска комплексного соединения:

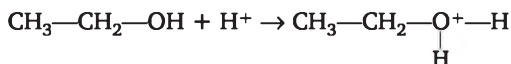


При большой концентрации ионов H^+ (к полученному раствору добавляют кислоту) равновесие смещается влево, и окраска исчезает.

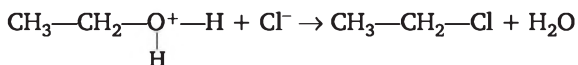
Спирты реагируют с хлороводородом и другими галогеноводородами:



Реакции этого типа катализируются ионами водорода. Сначала ион H^+ образует связь с кислородом, имеющим валентные электронные пары. В этом проявляются основные свойства спирта:

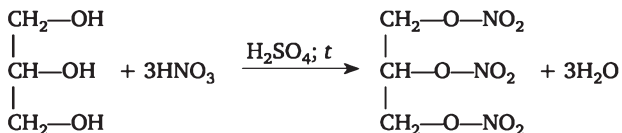


Образующийся ион неустойчив. В его составе уже имеется молекула воды, которая быстро замещается на ион хлора:



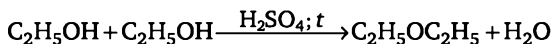
Эта реакция обратима, и при нейтрализации хлороводорода равновесие смещается влево. Происходит гидролиз.

Спирты реагируют также с кислородсодержащими кислотами, образуя эфиры кислот. Веществом этого типа является нитрат глицерина (нитроглицерин):



Это бесцветная маслянистая жидкость, образующаяся при действии смеси азотной и серной кислот на глицерин. Препараты нитрата глицерина широко применяют как сосудорасширяющее средство при заболеваниях сердца.

По механизму замещения идет и образование простого эфира при нагревании спирта с серной кислотой:



Продуктом реакции является простой эфир. Эту реакцию называют так же межмолекулярной дегидратацией спирта.

Простые эфиры более летучие вещества, чем спирты, так как между их молекулами не образуются водородные связи. Этанол кипит при температуре 78 °С, а его изомер — эфир CH_3OCH_3 при –23,6 °С, и при обычных условиях представляет собой газ. Простые эфиры не гидролизуются до спиртов при кипячении с растворами щелочей.

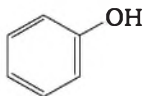
Вопросы и задания

1. Какие органические соединения называют спиртами?
2. Какие существуют разновидности спиртов?
3. Перечислите важнейшие способы получения спиртов.
4. Напишите реакции получения этиленгликоля методом гидролиза галенопроизводных, взяв в качестве исходного вещества этилен.
5. Напишите реакцию получения бутанола гидратацией бутена-1. Используйте правило Марковникова.
6. Напишите формулу первого члена гомологического ряда вторичных спиртов.
7. Какие продукты получают при окислении спиртов?
8. Образуются ли водородные связи между молекулами спиртов и простых эфиров?
9. Могут ли спирты проявлять кислотные свойства?
10. Нарисуйте структурные формулы двух изомерных гликолей с четырьмя атомами углерода.

9.3. Фенолы

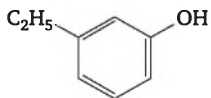
Вещества, содержащие гидроксигруппу в качестве заместителя в ароматическом кольце, называют *фенолами*.

По составу (наличие группы —ОН) они близки к спиртам, но по свойствам сильно отличаются от них и рассматриваются в качестве особого класса органических соединений. Название «фенол» относится и к классу веществ, и к родоначальному соединению C_6H_5OH :



Пример 9.4

Назовите согласно систематической номенклатуре соединение

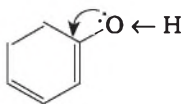


Это гомолог фенола — 3-этилфенол.

Фенолы могут иметь две, три (и более) функциональные группы. Такие фенолы называют *многоатомными*. Фенолы и их многочисленные замещенные производные находят разнообразное применение.

Фенол представляет собой белое кристаллическое вещество (температура плавления $41\text{ }^{\circ}\text{C}$) с характерным запахом карболки (старое название фенола — карболовая кислота). При температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ растворимость фенола составляет лишь 8,2 г на 100 г воды, но начиная с $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ фенол подобно спирту смешивается с водой в любых соотношениях.

Фенол проявляет слабые кислотные свойства, но все же является значительно более сильной кислотой, чем спирт. Благодаря наличию подвижной системы π -электронов в ароматическом кольце кислород гидроксигруппы может частично передать свою свободную электронную пару на образование дополнительной связи с углеродом. Это влечет увеличение полярности связи $O-H$ и усиление кислотных свойств:



В ряду кислот по относительной силе фенол находится после ортокремниевой кислоты. При наличии в ароматическом кольце дополнительных заместителей, оттягивающих к себе электроны, например

нитрогруппы NO_2 , кислотные свойства еще более усиливаются. Производное фенола — пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) проявляет довольно сильные кислотные свойства.

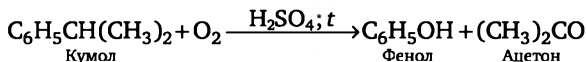
Получение фенолов. Простейшая реакция получения фенола — это гидролиз хлорбензола. Однако ароматические галогензамещенные гидролизуются очень медленно. Реакцию замещения хлора проводят при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ под давлением действием щелочи. Образуется соль фенола:



Далее вытесняют фенол углекислым газом:



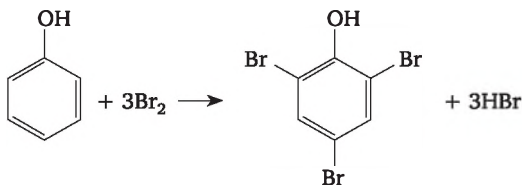
Более совершенный метод получения фенола основан на окислении кумола кислородом:



Химические свойства фенолов. Фенолы как слабые кислоты участвуют в реакции нейтрализации; их соли обычно называют *фенолятами*.

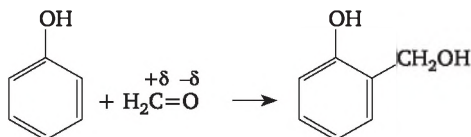
С хлоридом железа(III) фенол дает фиолетовое окрашивание. Эту реакцию применяют для обнаружения фенола.

Фенолы участвуют в реакциях замещения с теми же реагентами, что и ароматические углеводороды, но реакции идут намного быстрее. Фенол обесцвечивает бромную воду с образованием осадка трибромфенола. Эта реакция также используется для качественного обнаружения фенола:

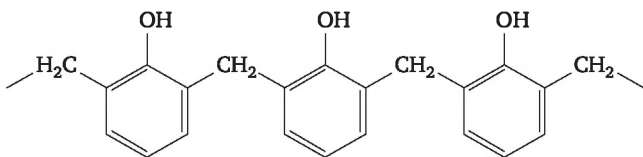


Реакции замещения в ароматическом кольце фенола применяют для синтеза множества веществ, используемых для получения лекарств, красителей, полимерных материалов.

Один из примеров получения полимеров на основе фенола — реакция фенола с формальдегидом CH_2O :



Молекулы образующегося гидроксиметилфенола реагируют далее между собой, образуя высокомолекулярное соединение — фенолформальдегидную смолу:



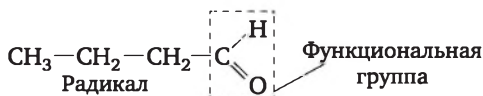
Этот полимер широко используют для производства пластмасс.

Вопросы и задания

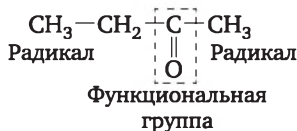
1. К каким классам соединений относятся органические вещества, содержащие гидроксигруппу?
2. Почему фенол проявляет более сильные кислотные свойства, чем спирт?
3. Как можно охарактеризовать кислотные свойства спирта и фенола по отношению к воде?
4. Напишите уравнение реакции фенола с бромной водой.
5. Напишите уравнение реакции фенола с гидроксидом натрия.
6. Возможно ли получение полимеров на основе фенола?

9.4. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $C=O$. В альдегидах карбонил является концевой группой, поэтому он соединен также с водородом. Группу $-CHO$ в целом рассматривают как функциональную группу альдегидов:



В единственном из альдегидов формальдегиде (метанале) функциональная группа связана не с углеводородным радикалом, а только с атомом водорода. В кетонах функциональная группа $C=O$ связана с двумя углеводородными радикалами, например:



Альдегиды и кетоны с предельными радикалами имеют общую формулу $C_nH_{2n}O$, однако первый член гомологического ряда альдегидов — метаналь ($n = 1$), а гомологического ряда кетонов — пропанон ($n = 3$). Наиболее широко известными оксосоединениями являются формальдегид и ацетон. Водный 37%-ный раствор формальдегида называют

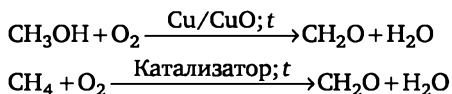
формалин; он имеет характерный раздражающий запах. Формалин применяют в качестве консерванта анатомических препаратов; в разбавленном виде используют для дезинфекции кожных покровов. Ацетон служит растворителем красок, лаков, жиров, полимерных смол; его мировое производство более 3 млн т в год.

Альдегиды и кетоны — более летучие соединения, чем спирты с тем же углеродным скелетом, так как не образуют водородных связей. Причина этого понятна — в соединениях этих классов нет атомов водорода, связанных с атомом кислорода. Метаналь при обычных условиях — газ, этаналь — вещество с температурой кипения 20 °С, его можно назвать как очень летучей жидкостью, так и легко сжижающимся газом. Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Физические и химические свойства веществ этих классов определяются наличием полярной группы:

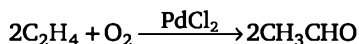


Смещение электронной пары π -связи к кислороду позволяет атому углерода принимать электронную пару реагента. Поэтому для альдегидов и кетонов особенно характерны реакции присоединения. В результате этих реакций образуется очень много практически важных органических веществ разных классов.

Получение альдегидов и кетонов. Формальдегид получают в больших количествах каталитическим окислением метанола, а также метана:

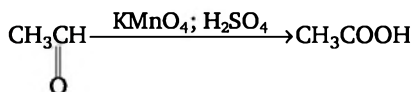


Не менее практически важен этаналь, чаще называемый ацетальдегид. Его получают гидратацией ацетилен и каталитическим окислением этилена:



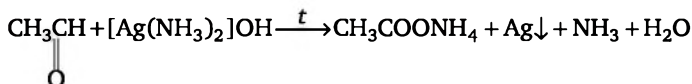
Альдегиды и кетоны образуются также при окислении первичных и вторичных спиртов (см. параграф 9.2).

Химические свойства альдегидов и кетонов. Оксосоединения проявляют обычное свойство органических веществ — способность гореть. Альдегиды являются к тому же восстановителями и окисляются до кислот:

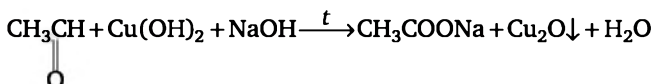


Характерными изменениями сопровождаются реакции окисления альдегидов аммиачным комплексным соединением серебра или

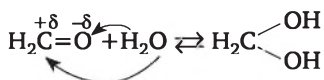
гидроксидом меди(II). В первом случае на хорошо отмытой от жиров стенке сосуда осаждается зеркальный слой серебра:



В ходе следующей реакции выпадает оранжево-красный осадок оксида меди(I):



Альдегиды и кетоны присоединяют молекулы многих неорганических и органических веществ, имеющих свободные электронные пары, так как на атоме углерода карбонильной группы имеется положительный заряд. Почти весь формальдегид в водном растворе гидратирован и находится в виде гидроксопроизводного, подобного угольной кислоте:



При разделении воды и формальдегида продукт присоединения полностью распадается и в индивидуальном состоянии не существует. Другие альдегиды гидратируются в меньшей степени, чем формальдегид, а кетоны вообще не гидратируются.

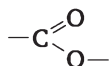
В качестве еще одного примера реакции присоединения к молекуле альдегида можно вспомнить реакцию формальдегида с фенолом.

Вопросы и задания

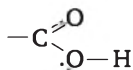
1. Какие вещества называют альдегидами?
2. Какие вещества называют кетонами; чем их строение отличается от строения альдегидов?
3. Напишите формулы первых членов гомологических рядов альдегидов и кетонов.
4. Напишите структурные формулы и названия всех изомерных альдегидов и кетонов при $n = 4$.
5. Чем объясняется наличие сильных восстановительных свойств у альдегидов?
5. Напишите структурную формулу соединения $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, выделяющего черный осадок из аммиачного раствора оксида серебра.

9.5. Карбоновые кислоты и их производные

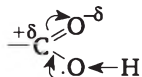
Перейдем к изучению веществ, в которых имеется атом углерода, связанный с двумя атомами кислорода тремя химическими связями. Возникает группа атомов



которая присутствует в веществах нескольких классов. Главным считается класс карбоновых кислот. Кислоты характеризуются наличием функциональной группы —COOH, которая называется *карбоксил*. Рассмотрим структурную формулу карбоксила:



Карбонильный кислород этой группы оттягивает на себя электроны π -связи, а кислород гидроксогруппы передает свободную электронную пару на образование связи с углеродом. Это приводит к смещению электронов σ -связи от водорода к кислороду:



В результате такого смещения полярность связи O—H увеличивается, но главная причина возникновения кислотных свойств заключается не в этом. После диссоциации иона водорода (протона) карбоксильной группы происходит дальнейший отток электронной плотности от кислорода гидроксогруппы к карбонильному кислороду, в результате чего отрицательный заряд распределяется между ними поровну. Это отражает следующая структурная формула ионизированной карбоксильной группы:



Иону водорода становится труднее обратно присоединиться к карбоксильной группе, что смещает химическое равновесие в сторону диссоциации, а это и означает проявление кислотных свойств. Даже наиболее слабые из карбоновых кислот — предельные одноосновные кислоты — по силе лишь немного уступают плавиковой кислоте HF и гораздо сильнее сероводорода. При наличии в молекуле кислоты кратных связей и других функциональных групп кислотные свойства усиливаются.

Органические кислоты способны превращаться в различные функциональные производные как в результате замещения водорода (образуются соли), так и в результате замещения гидроксогруппы. При этом образуются сложные эфиры, ангидриды и другие производные.

Практическое применение органических кислот и их производных еще шире, чем применение спиртов и оксосоединений. Они применяются в пищевой промышленности, в производстве лекарственных средств, полимеров. Очень важна биологическая роль кислот, и особенно гетерофункциональных кислот, каковыми являются, в частности, аминокислоты.

В качестве основы класса карбоновых кислот можно рассматривать гомологический ряд предельных одноосновных (монокарбоновых) кислот с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (табл. 9.3).

Три последние кислоты, приведенные в табл. 9.3, с большими углеводородными радикалами, относят к *высшим* карбоновым кислотам.

Таблица 9.3

Некоторые монокарбоновые кислоты

<i>n</i>	Формула	Название кислоты
1	HCOOH	Муравьиная (метановая)
2	CH ₃ COOH	Уксусная (этановая)
3	C ₂ H ₅ COOH	Пропионовая (пропановая)
4	C ₃ H ₇ COOH	Масляная
5	C ₄ H ₉ COOH	Валериановая
6	C ₅ H ₁₁ COOH	Капроновая
14	C ₁₃ H ₂₇ COOH	Миристиновая
16	C ₁₅ H ₃₁ COOH	Пальмитиновая
18	C ₁₇ H ₃₅ COOH	Стеариновая

Выделяют также гомологические ряды двухосновных кислот, непредельных кислот, ароматических кислот и др. Некоторые из них — хорошо известные вещества, содержащиеся в листьях растений, участвующие в процессах превращения веществ в клетках живых организмов, применяемые для производства полимеров и в качестве лекарств (табл. 9.4).

Некоторые двухосновные и непредельные кислоты значительно сильнее, чем уксусная кислота и ее гомологи. Из кислот, приведенных в табл. 9.4, самая сильная — щавелевая кислота. Двойные связи карбоксильных групп здесь сопряжены, и этим обеспечивается более сильная делокализация отрицательного заряда в остатке кислоты после диссоциации иона водорода.

Первые члены гомологических рядов кислот хорошо растворимы в воде. Некоторые кислоты (уксусная, муравьиная) неограниченно смешиваются с водой. Уксусную кислоту используют для консервирования пищевых продуктов и как приправу. Но это не означает, что уксусная кислота безвредна и безопасна. Безводная («ледяная») уксусная кислота и 70%-ная кислота (уксусная эссенция) при попадании на кожный покров и слизистые оболочки быстро проникают в глубь тканей и оставляют долго не заживающие язвы. Уксусная кислота опаснее, чем серная кислота.

При переходе к высшим членам гомологических рядов растворимость кислот постепенно уменьшается и появляется свойство поверхностной активности, как и у спиртов.

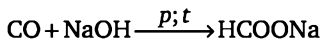
Получение карбоновых кислот. Изучая свойства углеводов и альдегидов, мы узнали некоторые реакции образования кислот. Это каталитическое окисление бутана, окисление алкенов, алкинов и альдегидов.

Некоторые гомологические ряды и примеры органических кислот

Ряд	Примеры кислот	Формула
Двухосновные (дикарбоновые) предельные кислоты	Щавелевая Малоновая Янтарная Глутаровая	HOOC-COOH HOOC-CH ₂ -COOH HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH
Одноосновные непредельные кислоты	Акриловая Метакриловая Олеиновая Линолевая Линоленовая	CH ₂ =CH-COOH CH ₂ =C(CH ₃)-COOH C ₈ H ₁₇ CH=CH(CH ₂) ₇ -COOH C ₁₇ H ₃₁ COOH C ₁₇ H ₂₉ COOH
Ароматические кислоты	Бензойная Фталевые кислоты	C ₆ H ₅ -COOH C ₆ H ₄ (COOH) ₂

В мире ежегодно производится до 4 млн т уксусной кислоты. В этом производстве наибольшее значение имеет окисление бутана (и пентана) и ацетальдегида. Пищевую уксусную кислоту получают уксуснокислым брожением этанола.

Натриевую соль муравьиной кислоты синтезируют из неорганических веществ:



Затем выделяют муравьиную кислоту перегонкой с H₂SO₄. При наличии готовых солей из них получают и другие кислоты.

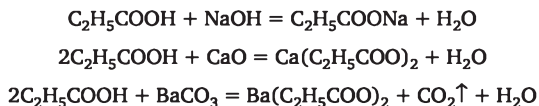
Высшие карбоновые кислоты получают гидролизом жиров (см. далее).

Химические свойства карбоновых кислот. Карбоновые кислоты обратимо диссоциируют в растворах и проявляют все общие свойства кислот. В реакциях с основаниями, основными оксидами, карбонатами и подобными им солями образуются соли карбоновых кислот.

Пример 9.5

Напишите уравнения реакций пропионовой кислоты с основаниями, основными оксидами, карбонатами.

Химические свойства карбоновых кислот демонстрируют следующие уравнения реакций:



Соли низших членов гомологических рядов представляют собой кристаллические вещества, растворимые в воде. У солей гексановой и следующих за ней кислот появляется свойство поверхностной активности.

Кроме того, длинный углеводородный радикал препятствует кристаллизации вещества, и оно находится в особом состоянии. Образуются двойные слои, объединяющие солевые группы $-\text{COOM}$ ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$) и углеводородные радикалы (рис. 9.2).

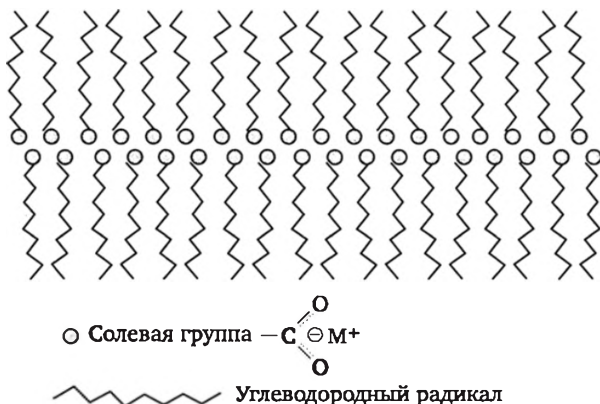


Рис. 9.2. Двойные слои (мицеллы) мыла

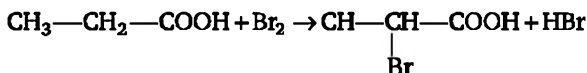
Соли органических кислот имеют названия, часто не совпадающие с русскими названиями кислот:

Кислота	Название солей
Муравьиная	Формиаты
Уксусная	Ацетаты
Пропионовая	Пропионаты
Масляная	Бутираты
Щавелевая	Оксалаты
Янтарная	Сукцинаты

Муравьиная кислота отличается от других кислот своего гомологического ряда отсутствием углеводородного радикала. Она неустойчива, медленно разлагается на оксид углерода(II) и воду и проявляет восстановительные свойства:



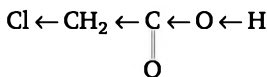
Радикалы карбоновых кислот также могут участвовать в химических реакциях. Наиболее легко идет замещение водорода при атоме углерода, соседнем с карбоксильной группой; его часто называют « α -углеродный атом». Хлор или бром замещает водород в присутствии красного фосфора:



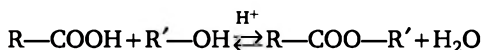
Галогенозамещенные кислоты проявляют более сильные кислотные свойства, чем исходные карбоновые кислоты:



Усиление кислотных свойств объясняется влиянием атома галогена, оттягивающего электроны к себе. Это приводит к увеличению полярности связи O—H в карбоксильной группе:



Карбоновые кислоты реагируют со спиртами в присутствии сильной кислоты (H_2SO_4):



Это реакция *этерификации*. Образуются *сложные эфиры* — летучие вещества, многие из которых имеют приятный запах; их применяют в качестве эссенций в пищевой промышленности. Так, сложный эфир масляной кислоты и этанола (этилбутират) имеет запах ананаса, а еще лучше сказать — придает ананасу запах ананаса. Используются разные системы названий сложных эфиров. Согласно систематической номенклатуре их составляют подобно названиям солей с обозначением углеводородного радикала R' в виде приставки. Согласно традиционной системе берут названия кислоты и спирта с добавлением слова «эфир».

Пример 9.6

Как может быть назван сложный эфир состава HCOOC_3H_7 ?

Сложный эфир состава HCOOC_3H_7 может быть назван пропилформиат или муравьинопропиловый эфир.

Сложные эфиры рассматривают в качестве функциональных производных карбоновых кислот, т. е. таких веществ, в которых определенным образом изменена функциональная группа и которые вновь могут быть превращены в кислоты.

Общие формулы гомологических рядов сложных эфиров и карбоновых кислот совпадают. Поэтому при одинаковом числе атомов углерода кислота и сложный эфир оказываются изомерами. Так, этилацетат и масляная кислота — изомеры, имеющие формулу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Можно сравнить летучесть кислот и эфиров, анализируя температуры кипения ($^{\circ}\text{C}$) этой пары соединений:

Этилацетат $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	77,1
Масляная кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	163,5

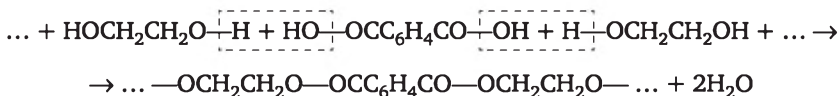
Сложный эфир является более летучим веществом, чем кислота, так как между его молекулами не могут образоваться водородные связи.

Своей летучестью сложные эфиры похожи на простые эфиры. Поэтому оба класса веществ и получили близкие названия. Но сложные эфиры отличаются более выраженной обратимостью реакции этерификации и быстрым гидролизом в присутствии щелочи:



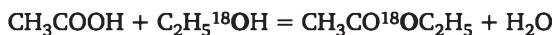
Реакцию сложного эфира с щелочью называют *омылением*.

Этерификация может приводить к образованию полимеров, называемых *полиэфирами*. Для получения полиэфира берут двухосновную кислоту и двухатомный спирт. Большое распространение получил полимер терефталевой кислоты с этиленгликолем:

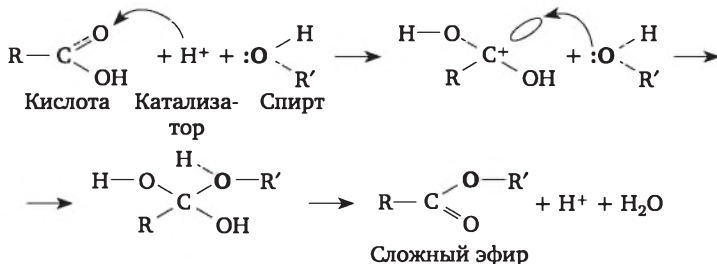


Волокно, изготовленное на его основе, называют лавсан.

Исследователей интересовал вопрос, в каком веществе идет замещение гидроксogруппы при этерификации — в кислоте или спирте? Это удалось установить, когда был поставлен опыт по этерификации кислоты спиртом, обогащенным стабильным изотопом кислорода ^{18}O :



Оказалось, что «меченый» атом кислорода спирта переходит в состав эфира. Тогда очевидно, что замещается гидроксogруппа кислоты:



Вопросы и задания

1. Какие органические вещества образуют класс кислот?
2. Перечислите важнейшие гомологические ряды кислот.
3. Чем объясняются сильные кислотные свойства карбоксильной группы?
4. Приведите примеры проявления кислотных свойств веществами других классов.
5. Какие органические вещества могут быть окислены до кислот?
6. К какому классу веществ относятся продукты реакций кислот со спиртами?
7. Приведите примеры использования органических кислот в домашнем хозяйстве.
8. Напишите названия согласно систематической номенклатуре для кислот с $n = 4, 5$.

9. В предельных карбоновых кислотах возможна изомерия углеродного скелета. Рассмотрите возможность существования изомерных кислот, содержащих три и четыре атома углерода. Напишите их структурные формулы.

10. Известны две дикарбоновые непредельные кислоты: малеиновая и фумаровая $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Какой тип изомерии возможен для молекул этих кислот?

11. Напишите уравнения реакций получения карбоновых кислот каталитическим окислением бутана, окислением алкенов, алкинов и альдегидов.

12. Напишите структурную формулу участка цепочки полимера терефталевой кислоты с этиленгликолем.

Глава 10

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

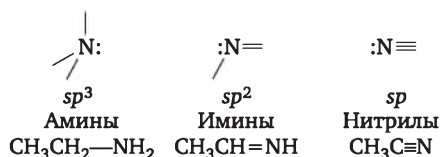
- общие формулы аминов и нитросоединений;
- типичные свойства предельных и ароматических аминов;
- номенклатуру аминов;
- применение аминов;
- основные свойства аминов;

уметь

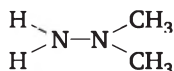
- объяснять взаимосвязь между строением и свойствами аминов;
- сравнивать свойства ароматических и предельных аминов.

10.1. Общая характеристика

Еще один химический элемент, часто входящий в состав органических соединений и имеющий важнейшее значение для живых организмов, — это азот. Соединения, содержащие азот, отличаются большим разнообразием, чем кислородсодержащие. Это связано с тем, что валентность азота выше, и при этом для него характерны три гибридных состояния (подобно атому углерода):



Есть также классы органических соединений, в которых атомы азота соединены между собой. Интересный пример — диметилгидразин, применяемый в качестве топлива космических ракет:



Важное отличие азота от кислорода заключается в том, что азот может входить в состав органических соединений как в восстановленном, так и в окисленном состоянии. Электроотрицательность

азота ($\chi = 3,0$) выше, чем углерода ($\chi = 2,5$), и ниже, чем кислорода ($\chi = 3,5$). В приведенных выше соединениях азот связан с углеродом и водородом и его степень окисления -3 . В соединениях, содержащих нитрогруппу $-\text{NO}_2$, азот связан с кислородом и углеродом и находится в степени окисления $+3$.

Найдите в представленном материале примеры органических соединений, содержащих окисленный и восстановленный азот.

Пример 10.1

Относится ли нитроглицерин (см. параграф 92) к азотсодержащим органическим веществам?

В составе нитроглицерина имеется азот, но он не связан с атомом углерода. Нитроглицерин относится к классу кислородсодержащих веществ — эфиров.

Восстановленный азот придает органическим соединениям те же свойства, что и кислород: полярность, кислотность и основность, способность образовывать водородные связи. Однако полярность азотсодержащих соединений меньше, а водородные связи слабее, чем кислородсодержащих. Поэтому по некоторым физическим свойствам амины оказываются между углеводородами и спиртами; в то время как все спирты — при обычных условиях жидкости, некоторые амины — газообразные вещества (табл. 10.1).

Таблица 10.1

Некоторые свойства этана, аминометана и метанола

Свойство	Этан	Аминометан (метиламин)	Метанол
Наличие функциональной группы	CH_3-CH_3	CH_3-NH_2	CH_3-OH
Температура, °C: плавления кипения	-183,2 -88,6	-93,5 -6,3	-93,9 64,5

Азот в состоянии sp^3 -гибридизации — хороший донор электронной пары. Поэтому, как мы уже знаем, амины проявляют довольно сильные основные свойства. Кислотные свойства азотсодержащих органических соединений гораздо слабее, чем кислородсодержащих. Однако при участии электронной пары азота в сопряжении с π -электронами углерода кислотные свойства усиливаются.

Вопросы и задания

1. Какие типичные свойства проявляют органические вещества, содержащие азот?
2. Напишите формулы и названия двух функциональных групп, содержащих азот.

3. Какие степени окисления имеет азот в известных вам органических веществах?
4. Какой кратности связи могут образоваться между атомами углерода и азота?
5. Образуются ли водородные связи в азотсодержащих органических веществах?
6. Какие продукты образуются при сгорании азотсодержащих органических соединений?

10.2. Амины

Аминами называют азотсодержащие органические вещества, в которых атом азота соединен с одним, двумя или тремя углеводородными радикалами и соответствующим числом атомов водорода.

В зависимости от числа радикалов различают:

- первичные амины RNH_2 ;
- вторичные амины $RR'NH$;
- третичные амины $RR'R''N$.

Выделяют гомологические ряды предельных, непредельных, ароматических аминов. Следует отметить различие в терминологии спиртов и аминов. В ароматических спиртах гидроксогруппа должна быть связана с атомом углерода радикала, а не ароматического кольца. Иначе получится фенол. В случае азотсодержащих соединений вещество с группой $-NH_2$, связанной с ароматическим кольцом, тоже считается амином.

Амины с небольшой молекулярной массой представляют собой жидкие или газообразные вещества, хорошо растворимые в воде. Они имеют неприятный запах, напоминающий запах аммиака. Специфический запах рыбы также связан с присутствием аминов. У высших аминов проявляются те же особенности, что и у спиртов и кислот, — растворимость в воде уменьшается, появляется поверхностная активность.

Получение аминов. Один из способов получения аминов аналогичен способу получения спиртов. Это реакция галогенопроизводных углеводов с аммиаком:

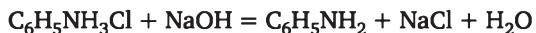


Амин здесь не является непосредственным продуктом реакции, так как образующийся хлороводород реагирует с ним как основанием, давая соль амина. Для выделения свободного амина полученную соль обрабатывают щелочью:



Галогенопроизводное углеводорода реагирует не только с аммиаком, но и с первичным амином. При этом образуется вторичный амин, а на следующей стадии — третичный амин.

Ароматические амины получают восстановлением нитросоединений. В качестве восстановителей используют металлы в кислой среде:



Этот ароматический амин называется анилин. Реакция восстановления нитросоединений открыта Н. Н. Зининым в 1842 г. В промышленности нитробензол восстанавливают водородом на никелевом катализаторе при температуре -300°C . Анилин стал очень важным полупродуктом, применяемым для производства красителей, полимеров, лекарств и др. Мировое производство анилина более 1 млн т в год.

Химические свойства аминов. Амины относятся к числу веществ, способных гореть с образованием оксидов CO_2 и H_2O и азота N_2 .

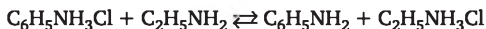
Атом азота в аминах, как и в аммиаке, имеет свободную электронную пару и является донором. Поэтому амины подобно аммиаку проявляют основные свойства. Углеводородные радикалы влияют на силу оснований. Предельные амины в результате индуктивного эффекта радикалов становятся более сильными основаниями, чем аммиак. В ароматических аминах (анилине и его гомологах) в результате влияния радикала основные свойства ослабевают по сравнению с аммиаком:

Предельные амины $> \text{NH}_3 >$ Ароматические амины

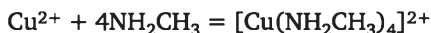
Пример 10.2

В каком направлении смещено равновесие реакции между этиламином и гидрохлоридом анилина?

Этиламин более сильное основание, чем анилин. Поэтому равновесие смещено в сторону образования анилина:



Амины в качестве оснований реагируют с ионами металлов, образуя комплексные соединения. Ион металла выступает акцептором электронной пары азота, как и в случае реакций с аммиаком. При смешивании растворов сульфата меди и метиламина образуется интенсивно окрашенный раствор более чистого синего оттенка, чем в случае реакции с аммиаком:



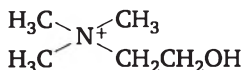
Диамины типа $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ дают более прочные комплексы, чем моноамины, так как каждая молекула имеет два донорных атома азота и присоединяется двумя донорно-акцепторными связями.

В первичных и вторичных аминах водород аминогруппы замещается на углеводородные радикалы при реакциях с галогенопроизводными (см. выше). Третичные амины присоединяют галогенопроизводные

углеводородов с образованием четырехзамещенных (четвертичных) солей аммония:

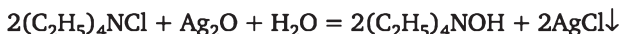


Это кристаллические, хорошо растворимые в воде вещества. В отличие от обычных солей аммония они не гидролизуются и не разлагаются щелочами. Катион этого типа — холин:



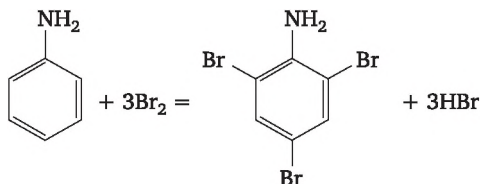
играет важную роль в передаче нервного импульса.

При обменной реакции с оксидом серебра галогенид четвертичного аммонийного катиона образует основание:



Это сильное основание (щелочь). Легко понять, что отличие четвертичного аммонийного катиона R_4N^+ от обычных и частично замещенных ионов аммония связано с отсутствием подвижного протона, способного переходить от атома азота к атому кислорода молекул воды или иона OH^- .

В анилине и других ароматических аминах группа $-\text{NH}_2$ ускоряет реакции замещения в ароматическом радикале. Анилин обесцвечивает бромную воду, образуя при этом белый осадок триброманилина:



Вопросы и задания

1. Какие вещества называют аминами?
2. Напишите реакции хлорэтана с водой и аммиаком. В чем сходство этих реакций?
3. Образуют ли водородные связи диметиламин и триметиламин?
4. Напишите химические реакции, характеризующие общие свойства аминов как оснований.
5. Напишите общие формулы гомологических рядов предельных, непредельных и ароматических аминов.
6. Сравните первичные, вторичные и третичные амины с соответствующими типами спиртов. Одинаков ли смысл этой классификации?
7. Напишите формулы пяти вторичных аминов состава $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$.
8. Напишите реакции метиламина и диметиламина с хлорметаном, а также реакции образующихся солей с щелочью.
9. Напишите химические реакции, характеризующие основные свойства аминов: с водой, кислотой, средней солью, кислой солью.

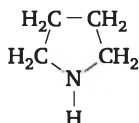
10.3. Гетероциклические соединения

Замкнутые структуры циклических органических соединений строятся не только из атомов углерода. В них могут участвовать и другие атомы: как неметаллы, так и металлы. Так, в комплексе меди с глицерином (см. пример 9.3) имеются два цикла с двумя атомами углерода и кислорода и с атомом меди, общим для обоих циклов. Очень часто в органических циклах присутствует азот. Соединения с циклами без сопряженных связей имеют вполне обычные свойства, характерные для соответствующего класса веществ.

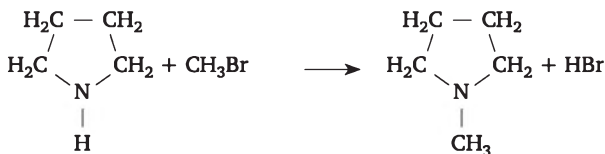
Пример 10.3

Азотсодержащее соединение пирролидин C_4H_9N имеет пятичленное кольцо из одного атома азота и четырех атомов углерода. Охарактеризуйте это соединение. Напишите пример химической реакции.

Вещество имеет структурную формулу

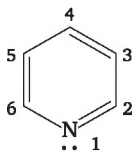


Из формулы следует, что вещество представляет собой вторичный циклический амин. Напишем реакцию с бромметаном, которая идет так же, как с вторичным нециклическим амином:

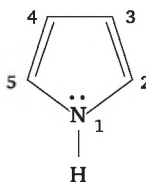


Особые свойства возникают у гетероциклических соединений с ароматической системой π -связей. Вещества именно этого типа играют исключительно важную роль в биологии: они обеспечивают хранение и передачу наследственной информации, синтез сложных молекул белков, поглощение кислорода воздуха в легких и др.

Простейшие ароматические гетероциклические соединения, содержащие азот, — пиридин C_5H_5N и пиррол C_4H_5N :



Пиридин



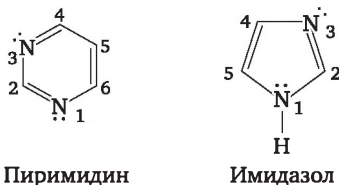
Пиррол

Эти вещества представляют собой жидкости с температурой кипения выше, чем у воды. Растворимость пиррола невелика, а пиридин неограниченно смешивается с водой. Запах пиррола напоминает хлороформ; запах пиридина своеобразный, очень неприятный.

В обоих соединениях атом азота находится в состоянии sp^2 -гибридизации. В пиридине он дает в сопряженную систему электронов один электрон и сохраняет свободную пару электронов. Вещество имеет основные свойства, однако значительно ослабленные влиянием ароматического кольца. Атом азота такого типа в гетероциклических соединениях называют *пиридиновым*. В пирроле четыре атома углерода имеют по одному электрону на негибридных p -орбиталях, и до ароматического комплекта недостает уже двух электронов. Этот недостаток восполняет азот, но при этом у него не остается свободной электронной пары. Такой атом азота называют *пиррольным*. Он не придает веществу основных свойств. Атом водорода, связанный с пиррольным атомом азота, приобретает способность к замещению на атом металла, т. е. соединение становится кислотой, хотя и крайне слабой — приблизительно как этанол. При сильном нагревании пиррола с твердым гидроксидом калия происходит замещение водорода, и образуется соединение состава C_4H_4NK . При действии кислот пиррол превращается в смолу неопределенного состава.

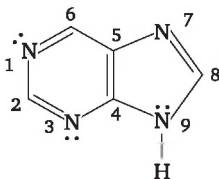
Пиридин и пиррол легко вступают в реакции замещения и образуют многочисленные производные. У пиридина замещение идет преимущественно на атомах углерода 3 и 5 (β -положение относительно азота), а у пиррола — на атомах 2 и 5 (α -положение относительно азота).

В ароматических гетероциклических соединениях может содержаться два и более атомов азота. К таким структурам относятся пириимидин $C_4H_4N_2$ и имидазол $C_3H_4N_2$:



Пириимидин и имидазол также дают биологически важные производные.

Известны и многоядерные гетероциклические соединения, наиболее важным из которых является пурин $C_5H_4N_4$:



Рассматривая формулу пурина, можно заметить, что он сочетает кольца пиримидина и имидазола, причем у них имеются общие атомы углерода: четвертый и пятый.

Вопросы и задания

1. Какие вещества называют гетероциклическими?
2. Проявляют ли азотсодержащие гетероциклические соединения свойства ароматичности?
3. Напишите реакции пиридина и пиррола с хлорэтаном в присутствии хлорида алюминия.
4. Определите, какого типа атомы азота имеются в пиримидине и имидазоле.
5. Чем отличаются химические связи азота в пиридине и пирроле?
6. Приведите примеры азотсодержащих гетероциклических соединений с двумя атомами азота.
7. Охарактеризуйте особенности строения молекулы гетероциклического соединения пурин.
8. Какова биологическая роль азотсодержащих гетероциклических соединений?

Глава 11

ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ БИООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучив материал данной главы, вы будете:

знать

- строение и свойства углеводов, жиров, аминокислот, белков, нуклеотидов;

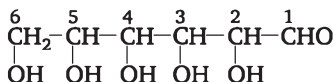
уметь

- составлять уравнения реакций, характеризующих химические свойства углеводов, жиров, аминокислот, нуклеотидов.
-

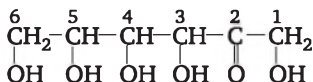
11.1. Углеводы

Строение молекул углеводов. Человеку с раннего детства хорошо известны сахар (сахароза) $C_{12}H_{22}O_{11}$, глюкоза $C_6H_{12}O_6$, крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$. Также хорошо известны фруктоза, целлюлоза, лактоза (молочный сахар). Глюкозе принадлежит бесспорное первенство среди всех биоорганических веществ, так как она синтезируется в листьях растений, а затем разнообразные превращения приводят к образованию в клетках всех других необходимых для жизни органических веществ. Некоторые растения накапливают большие запасы сахарозы и крахмала.

Все перечисленные вещества, называемые углеводами, нельзя получить синтетическим путем из более простых веществ. Используемые для питания и в разных отраслях промышленности углеводы имеют растительное происхождение. Однако еще А. М. Бутлеров установил, что формальдегид в присутствии гидроксида кальция превращается в смесь углеводов, содержащую, в частности, и глюкозу. Название «углеводы» объясняется тем, что состав большинства веществ этого класса можно представить как сочетание атомов углерода и молекул воды: глюкоза — шесть атомов углерода и шесть молекул воды, сахароза — 12 атомов углерода и 11 молекул воды и т. д. На самом деле, молекулы воды не являются структурными фрагментами молекул углеводов. Атомы углерода в неразветвленных цепочках углеводов связаны с гидроксогруппами, а один атом углерода образует с кислородом карбонильную группу. Получаются формулы типа



или



Первая формула изображает вещество, являющееся одновременно полифункциональным спиртом и альдегидом. Такие углеводы называют *альдозами*; к ним относится глюкоза. Вторая формула соответствует полифункциональному спирту, содержащему еще кетонную группу.

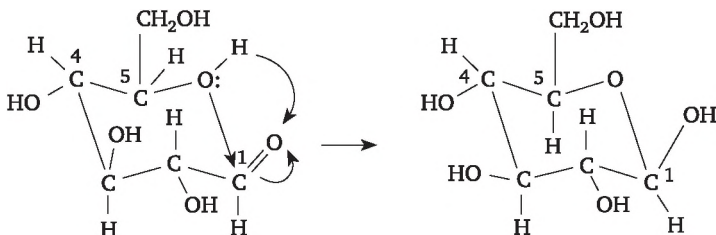
Общее название этих углеводов — *кетозы*, к ним принадлежит фруктоза. В природе наиболее распространены углеводы с пятью и шестью атомами углерода в молекуле; название первых — *пентозы*, вторых — *гексозы*. Таким образом, глюкоза представляет собой *альдогексозу*.

Кроме того, углеводы типа глюкозы и фруктозы называют *моносахаридами*, так как в результате реакций конденсации они образуют *ди- и полисахариды*.

В молекулах углеводов, формулы которых приведены выше, имеются так называемые *асимметрические атомы углерода*. Это атомы, связанные с четырьмя разными заместителями. Анализ формул показывает, что у глюкозы это атомы 2, 3, 4, 5, у фруктозы — 3, 4, 5.

Наличие в молекуле таких атомов приводит к появлению сложных видов пространственной изомерии. Молекула альдогексозы может существовать в виде восьми пар пространственных изомеров, два из которых D-глюкоза и L-глюкоза. В листьях растений синтезируется только D-глюкоза. Отсюда следует вывод, что для жизнедеятельности клеток имеют значение даже тончайшие различия в структуре молекул.

Цепочки атомов углерода в молекулах углеводов, так же как и в молекулах углеводородов, изгибаются в результате внутреннего вращения. Это оказывается благоприятным условием для проявления одного из химических свойств глюкозы — перехода в циклическую форму благодаря образованию дополнительной связи внутри молекулы. Это происходит следующим образом: кислород гидроксогруппы при атоме C(5) образует связь с атомом C(1), а протон от этой OH-группы переносится к кислороду альдегидной группы, в результате чего последняя превращается в новую OH-группу:

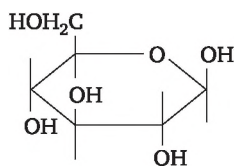


Переход глюкозы в циклическую форму

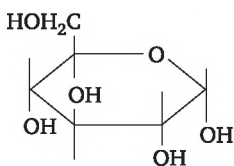
Циклическая β-D-глюкоза

Получается циклическая молекула с атомом кислорода в кольце. Это кольцо неплоское. Атом С(4) немного сдвинут вверх от средней плоскости, а атом С(1) опущен. При замыкании цикла альдегидная группа может быть повернута атомом кислорода вверх относительно образующегося кольца (показано выше) или вниз. В первом случае циклическую молекулу обозначают как β-D-глюкоза. Если атом кислорода повернут вниз, то образуется α-D-глюкоза.

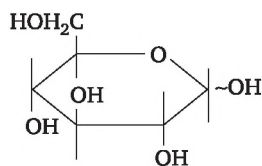
Сложные формулы молекул принято графически представлять в упрощенном виде (вспомним бензол). При изображении формул α- и β-глюкозы цикл представляют в виде плоского шестиугольника, указывают только атом кислорода в цикле и гидроксогруппы:



β-D-глюкоза



α-D-глюкоза



Обобщенное изображение
β- и α-D-глюкозы

Глюкоза в α-форме кристаллизуется из водного раствора. В самом растворе устанавливается равновесие между открытой (нециклической) формой глюкозы и циклическими молекулами:

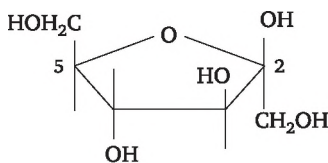


Около 64 % растворенной в воде глюкозы находится в β-форме, около 36 % — в α-форме. На долю нециклических молекул глюкозы остается менее 1 %.

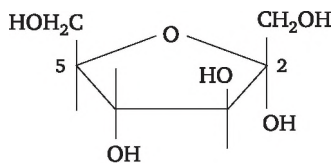
На примере глюкозы мы видим особый случай образования изомеров, когда между двумя или несколькими изомерами устанавливается равновесие, вследствие чего они одновременно присутствуют в системе. Это явление имеет особое название — таутомерия.

Таутомерия — обратимое внутримолекулярное превращение вещества.

Другие углеводы также существуют в открытых и циклических формах. У фруктозы пятичленный цикл замыкается от атома С(2) к атому кислорода, связанному с атомом С(5):

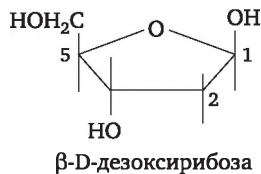
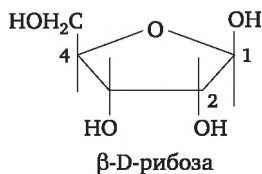


β-D-фруктоза



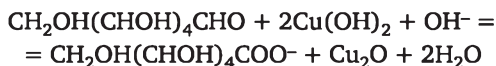
α-D-фруктоза

В биологии очень важную роль играют две альдопентозы — D-рибоза и D-дезоксирибоза — в качестве звеньев в полимерных цепях РНК и ДНК. В этих молекулах и рибоза, и дезоксирибоза находятся в циклической β-форме:

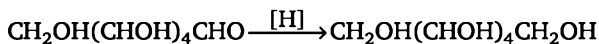


В дезоксирибозе $C_5H_{10}O_4$ отсутствует гидроксогруппа у атома C(2), поэтому она не отвечает по составу общей для углеводов формуле $C_n(H_2O)_m$. Однако по строению молекулы это типичный углевод.

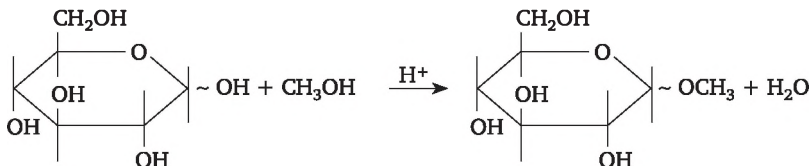
Химические свойства глюкозы. Глюкоза плавится при температуре 146 °С. При более сильном нагревании она начинает разлагаться на уголь и водяной пар. Глюкоза на воздухе не горит, однако в клетках живых организмов осуществляется многостадийный процесс окисления глюкозы при участии ферментов. При добавлении к раствору глюкозы сульфата меди и щелочи появляется интенсивное синее окрашивание, характерное для соединений меди с многоатомными спиртами. При нагревании полученного раствора появляется красный осадок оксида меди(II). Это реакция альдегидной группы. В ней участвуют молекулы глюкозы в открытой форме, так как в циклической α- и β-глюкозе альдегидных групп нет и восстановительные свойства ослабевают. При окислении образуется анион глюконовой кислоты с примесью других продуктов:



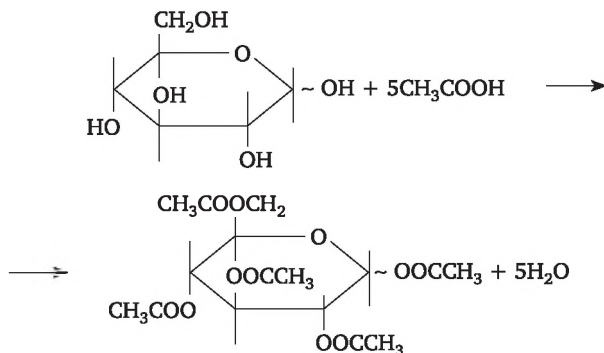
Глюкоза может также восстанавливаться, превращаясь в шестиатомный спирт *сорбит*:



Глюкоза в циклической форме имеет пять гидроксогрупп, одна из которых — при атоме C(1) имеет особые свойства, что связано с влиянием второго атома кислорода при том же атоме углерода. Она намного активнее участвует в реакциях замещения, чем спиртовые гидроксогруппы. Со спиртами в присутствии HCl образуются *гликозиды*, разновидности которых часто содержатся в лекарственных растениях:



Эта гидроксогруппа может также замещаться на атомы галогенов, на атом азота гетероциклических соединений и т. д. Остальные гидроксогруппы глюкозы участвуют в обычных реакциях этерификации. С уксусной кислотой образуется пентаацетилглюкоза:



Самым интересным превращением подвергается глюкоза в клетках живых организмов. Она образует эфиры с фосфорной кислотой и при участии ферментов далее превращается в фруктозу.

В процессах дальнейшего окисления фруктозы освобождается энергия, необходимая для жизнедеятельности клеток.

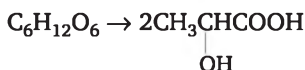
Особые превращения, называемые брожением, претерпевает глюкоза в дрожжевых клетках:

- спиртовое брожение



Если дрожжи добавлены в тесто, то в нем возникает множество пузырьков углекислого газа; после выпечки пузырьки газа превращаются в поры хлеба;

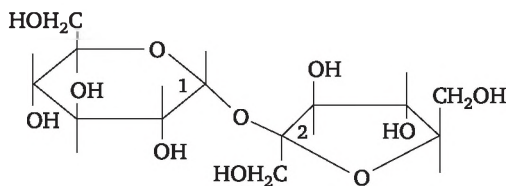
- молочнокислое брожение



Молочнокислые бактерии расщепляют глюкозу на две молекулы молочной кислоты. Согласно систематической номенклатуре она называется 2-гидроксипропановая кислота. Процессы брожения широко применяют в пищевой промышленности.

Химические свойства дисахаридов и полисахаридов. В результате реакций конденсации глюкоза и другие моносахариды превращаются в ди- и полисахариды. Наиболее известным дисахаридом является сахароза, а наиболее известными полисахаридами — целлюлоза и крахмал.

Сахароза. Это дисахарид, состоящий из остатков молекул α -глюкозы и β -фруктозы. Для изображения структурной формулы сахарозы молекулу фруктозы приходится нарисовать повернутой в плоскости на 180° :



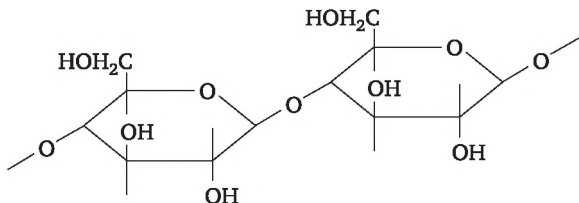
В реакции конденсации участвует гидроксогруппа при атоме С(1) глюкозы. Поэтому сахароза не может переходить в нециклическую альдегидную форму и не дает характерных альдегидных реакций.

Сахароза медленно гидролизуется в кислой среде, давая молекулы глюкозы и фруктозы.

Сахароза — одно из самых распространенных пищевых веществ, компонент множества изделий. У сахарозы очень высокая растворимость — 203 г в 100 г воды при температуре 20 °С. При повышении температуры растворимость возрастает и может быть доведена до ~97%. Такие растворы при охлаждении затвердевают, но кристаллическое вещество не выделяется. Эта аморфная прозрачная масса называется карамель. В сортах карамели, имеющих в продаже, содержатся различные добавки, в том числе и другие дисахариды.

Целлюлоза. Природное высокомолекулярное вещество целлюлозу относят к полисахаридам. Целлюлоза, состоящая из остатков β-D-глюкозы, — линейный полимер. Волокна хлопка, льна, древесины создаются в природе на основе целлюлозы. Пример материала, состоящего из наиболее чистой целлюлозы, — фильтровальная бумага. Клетчатка травы, овощей и фруктов состоит в основном из целлюлозы.

Целлюлоза гидролизуется до глюкозы, но с трудом. Известны микроорганизмы, имеющие необходимые для гидролиза ферменты. Поэтому жвачные животные, термиты, жуки-точильщики живут в симбиозе с этими микробами. Формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$. Молекула ее представляет собой цепочку с молекулярной массой до 1 000 000:



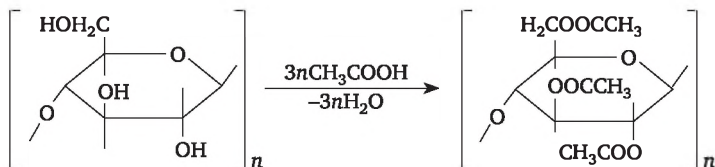
Вследствие изогнутости колец глюкозы и угловой направленности связей с участием атома кислорода получается волнистая, но в целом прямая полимерная цепь, устойчивая к действию воды, разбавленных кислот и оснований. В настоящее время, когда создано множество синтетических полимеров, целлюлоза остается одним из лучших волокнистых материалов. Каждый повторяющийся участок в составе целлюлозы, т. е. остаток глюкозы, содержит три гидроксогруппы. Поэтому

целлюлоза участвует в реакциях этерификации, превращаясь в новые полимерные вещества на той же структурной основе. Их называют *искусственными* полимерами, в отличие от *синтетических*, получаемых из разнообразных низкомолекулярных веществ, способных к полимеризации и поликонденсации.

Пример 11.1

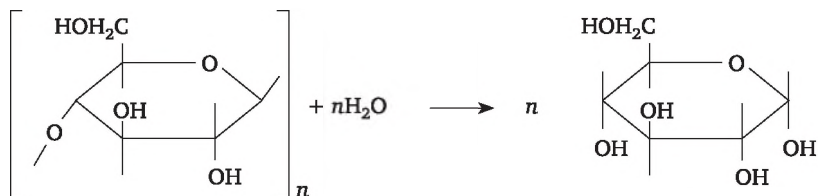
Один из хорошо известных видов искусственных волокон — триацетилцеллюлоза, получаемая обработкой целлюлозы безводной уксусной кислотой. Напишите реакцию ацетилирования целлюлозы.

Ацетилирование целлюлозы протекает по реакции

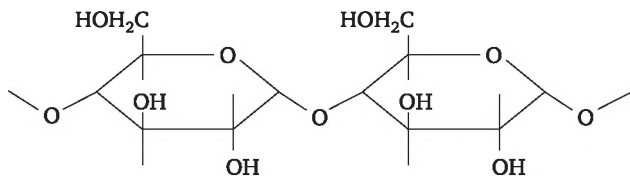


Крахмал. Природный полисахарид крахмал — это продукт поликонденсации глюкозы в α -форме. Он накапливается в клубнях некоторых растений (картофель) и семенах (пшеница, рис). Это запас питательного вещества для развития новых растений. В клетках печени образуется разновидность крахмала — *гликоген* (животный крахмал).

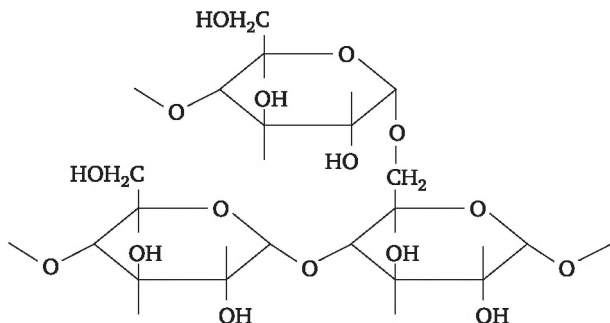
Крахмал легко гидролизуется ферментами животных до глюкозы и поэтому служит одним из важнейших продуктов питания:



Крахмал обнаруживают по появлению синего окрашивания при добавлении раствора йода. И наоборот, раствор крахмала в воде используют для обнаружения йода. Строение крахмала сложнее, чем целлюлозы. В его молекулах имеются неразветвленные участки *амилозы* и разветвленные участки *амилопектина*:



Участок цепи амилозы



Участок цепи амилопектина

Таким образом, в разветвлении участвует атом С(6), находящийся вне цикла. Упомянутый выше гликоген характеризуется непрерывно ветвящейся структурой.

Вопросы и задания

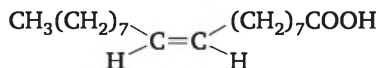
1. В чем заключается особенность элементного состава углеводов?
2. Какие углеводы называют моносахаридами?
3. Какие существуют разновидности моносахаридов?
4. Являются ли глюкоза и фруктоза изомерами?
5. Какая циклическая форма глюкозы: α или β — менее растворима в воде?
6. Какие реакции, сопровождающиеся характерными изменениями, дает глюкоза в нециклической форме?
7. Какие реакции характерны для глюкозы в циклической форме?
8. Каковы особенности строения молекул дисахаридов и полисахаридов?
9. Напишите реакцию получения тринитрата целлюлозы (пироксилина).
10. Дайте краткое описание внешнего вида крахмала и его способности растворяться в воде.

11.2. Жиры

Кроме углеводов в живых организмах всегда присутствуют **липиды** — низкомолекулярные вещества. Под этим названием объединяют низкомолекулярные вещества с различной структурой, не растворимые в воде. Наиболее известная разновидность липидов — триацилглицерины, или жиры. Это сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и одноосновных карбоновых кислот. Последние могут иметь четыре и более атомов углерода в молекуле, причем в наибольшем количестве в жирах находятся остатки насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот с 16 и 18 атомами углерода. У разных видов растений и животных состав жиров (содержание остатков карбоновых кислот) различен.

Состав и названия наиболее распространенных карбоновых кислот приведены в табл. 9.3. Радикалы ненасыщенных карбоновых кислот: олеиновой, линолевой и линоленовой — имеют *цис*-конфигурацию на фрагментах с двойными связями.

Строение олеиновой кислоты описывает формула



Остатки кислоты с *транс*-конфигурацией (элаидиновой кислоты) в натуральных жирах практически не встречаются.

Жиры — это энергоёмкие вещества, так как их молекулы содержат углеводородные цепи. По сравнению с углеводами в них мало кислорода. При окислении 1 г жира выделяется около 38 кДж энергии, а при окислении 1 г глюкозы — только 15,5 кДж. У растений жиры накапливаются главным образом в семенах. Это жидкие при обычных условиях жиры, называемые *маслами*. У животных жиры откладываются в разных частях организма в виде жировой ткани. В ее составе может находиться до 25—30% жиров. У многих животных подкожная жировая ткань служит для теплоизоляции. Жиры животных при обычных условиях твердые вещества, плавящиеся при нагревании. Особая разновидность сложных эфиров глицерина — *фосфолипиды* вместе с белками образуют стенки и внутренние перегородки клеток — клеточные мембраны.

Таблица 11.1

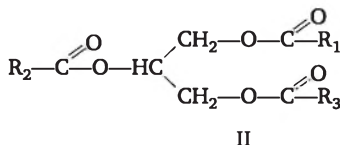
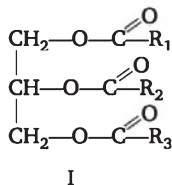
Среднее содержание некоторых карбоновых кислот в жирах и маслах различного происхождения, %

Кислота	Жир				Масло	
	говяжий	бараний	свиной	молочный	подсолнечное	оливковое
Масляная	—	—	—	3,5	—	—
Миристиновая	3,2	2,6	0,8	12,5	1,0	—
Пальмитиновая	26,0	26,0	28,0	26,5	7,5	8,5
Стеариновая	23,0	25,0	16,0	11,0	2,1	2,4
9-Гексадеценовая	2,5	12,5	1,8	4	Нет свед.	Нет свед.
Олеиновая	41,0	38,0	40,0	26,5	32,0	67,0
Линолевая	4,0	3,5	6,5	2,0	59,0	15,0

Жир, отделенный от других структур биологического материала выдавливанием или вытапливанием, не представляет собой индивидуального вещества. Это смесь молекул триацилглицеридов, имеющих остатки разных кислот. Практически не встречаются молекулы с тремя одинаковыми остатками. В табл. 11.1 приведены данные о составе жиров различного происхождения, из которых очевидно, что животные жиры и растительные масла существенно различаются по содержанию стеариновой и линолевой кислот.

Физические свойства жиров. Жиры не имеют точки плавления (замерзания). Они плавятся и затвердевают в *интервале* температур. Так называемый твердый жир все же содержит примесь жидкой фазы и поэтому представляет собой пластичную массу. Лучшим растворителем жиров является диэтиловый эфир. Жиры растворяются и во многих других органических растворителях.

Химические свойства жиров. Триацилглицериды изображают общими формулами



Второй вариант правильнее отражает реальную конфигурацию молекулы, но не удобен при написании уравнений реакций.

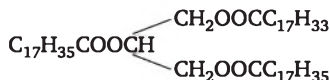
Жиры в отличие от углеводов легко загораются. Они издавна используются в светильниках для освещения, а иногда и для отопления жилищ. При нагревании ниже температуры воспламенения молекулы жиров начинают разлагаться на летучие фрагменты, образуя синеватые клубы паров. Это явление вы, вероятно, наблюдали.

Пример 11.2

При сгорании 1 моля жира образовалось 57 молей углекислого газа и 54 моля воды. Напишите одну из возможных структурных формул этого жира.

Очевидно, что продукты сгорания данного жира содержат 57 молей углерода и 108 молей водорода. Следовательно, можно написать формулу триацилглицерина $\text{C}_{57}\text{H}_{108}\text{O}_6$. Три атома углерода содержатся в остатке глицерина, а остальные 54 могут соответствовать трем остаткам кислот по 18 атомов углерода каждый. Если это остатки стеариновой кислоты, то получилась бы формула $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{COCl}_7\text{H}_{35})_3$ или $\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$. Здесь на два атома водорода больше, чем требуется. Делаем вывод, что в молекуле имеется два остатка стеариновой кислоты и один остаток олеиновой кислоты.

Напишем возможную структурную формулу

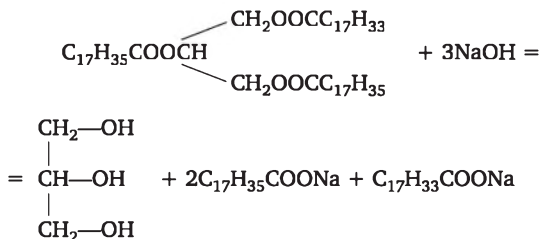


Радикалы непредельных кислот в жирах постепенно окисляются кислородом воздуха с образованием альдегидных и кетонных групп. У пищевых жиров при этом появляется прогорклый вкус. Растительные масла в составе олифы или других масляных растворителей окисляются гораздо быстрее при участии катализаторов (соединений марганца, кобальта, свинца). Между отдельными радикалами возникают хими-

ческие связи, и образуются пленочные полимеры. На этом основано применение масляных красок, имеющих первостепенное значение для живописи.

Жиры способны гидролизоваться, что следует из их принадлежности к сложным эфирам. Быстрому гидролизу чистой водой препятствует нерастворимость жиров.

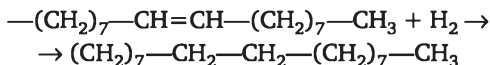
Наиболее быстро идет гидролиз жира при нагревании с раствором щелочи:



В промышленности жиры гидролизуют перегретой водой при температуре более 200 °С и давлении до 25 атм. Пищевые жиры гидролизуются в организме при участии желчи и ферментов.

Жиры, содержащие остатки непредельных кислот, вступают в реакции присоединения по двойным связям в углеводородных радикалах.

Важное практическое значение имеет гидрирование растительных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), в результате чего они превращаются в твердые жиры, применяемые для производства маргарина и кулинарных жиров. В результате гидрирования остаток олеиновой кислоты превращается в остаток стеариновой кислоты:



Гидрирование обычно не бывает исчерпывающим, т. е. двойные связи в радикалах жирных кислот частично сохраняются. Например, радикал линолевой кислоты превращается в радикал олеиновой кислоты. Процесс гидрирования обратимый. Вследствие этого в частично гидрированных жирах появляются ненасыщенные фрагменты с *транс*-конфигурацией, отсутствующие в натуральных жирах. Из-за этого снижается пищевая ценность гидрированных жиров.

Практическое значение для установления содержания ненасыщенных радикалов в жирах имеет реакция присоединения иода.

Пример 11.3

При исследовании жира, содержащего остатки кислот с 18 атомами углерода, было установлено, что к 100 г жира присоединяется 144 г иода. Сколько кратных связей содержится в радикалах этого жира?

Молекула I_2 присоединяется по каждой кратной связи. Рассчитаем количество вещества иода и приближенно найдем количество вещества жира, приняв молярную массу предельного жира $C_{57}H_{110}O_6$ равной 890 г/моль:

$$m(I_2) = 144 : 254 = 0,5669 \text{ моль}; m(\text{жир}) \approx 100 : 890 = 0,1124 \text{ моль}.$$

Найдем отношение

$$n(I_2) : n(\text{жир}) = 0,5669 : 0,1124 = 5,04 : 1.$$

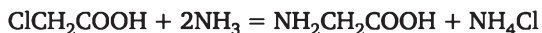
Из этого отношения ясно, что жир содержит пять двойных связей, и его молекулярная формула $C_{57}H_{100}O_6$. Таким образом, жир может содержать остаток олеиновой и два остатка линолевой кислоты.

Вопросы и задания

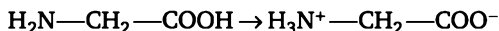
1. Какие вещества называются жирами?
2. Охарактеризуйте состав жиров.
3. Охарактеризуйте плотность жиров относительно воды.
4. Как классифицируют жиры по природе радикалов кислот, входящих в их состав?
4. В каких условиях гидролизуют жиры в промышленности и в лаборатории?
5. С какой целью проводят гидрогенизацию жиров?

11.3. Аминокислоты

Вещества, в молекулах которых одновременно присутствуют карбоксильная и аминогруппа, называют *аминокислотами*. Простейшую аминокислоту можно получить действием аммиака на хлоруксусную кислоту:

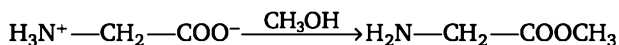


Это аминокислотная кислота (2-аминоэтановая кислота, или глицин) — белое кристаллическое вещество (температура плавления 233 °C), растворимое в воде и образующее нейтральный раствор. Глицин совершенно не похож на монофункциональные вещества с тем же числом атомов углерода. Этиламин — хорошо растворимое газообразное вещество, создающее в растворе щелочную среду, а уксусная кислота — неограниченно растворимая жидкость с кислотными свойствами. Все же поведение аминокислоты является прямым следствием наличия в молекуле функциональных групп с противоположными свойствами. В такой молекуле происходит внутренняя нейтрализация — перенос протона от карбоксила к аминогруппе:



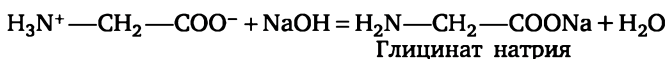
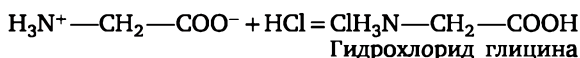
Образуются катион и анион, объединенные в *биполярный ион* через группу CH_2 . В кристаллической структуре действует сильное притяже-

ние между противоположно заряженными полюсами этих биполярных частиц. Молекулярная структура приобретает сходство с ионной, от чего и происходит сильное повышение температуры плавления. В растворе глицина устанавливается равновесие между биполярными ионами и молекулами, но при этом доля молекул составляет менее 0,001 %. Зависимость свойств аминокислоты от переноса протона внутри молекулы становится особенно очевидной, когда аминокислоту этерифицируют:

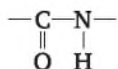


Эфир оказывается летучим веществом (температура кипения 130 °C), так как не имеет подвижного протона в карбоксильной группе и не ионизируется.

Зная, что карбоксильная группа проявляет кислотные свойства, а аминогруппа — основные, мы догадываемся, что аминокислоты — вещества амфотерные. Внутренняя нейтрализация не устраняет кислотные и основные свойства. При реакциях с кислотами роль основания играет остаток карбоксильной группы, а при реакциях с щелочами роль кислоты играет аммонийная группа:

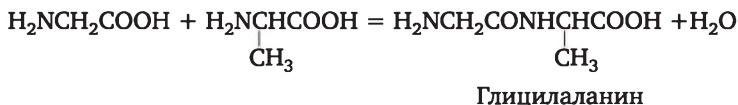


Молекулы аминокислот вступают в реакцию конденсации. В результате молекулы соединяются с помощью группы атомов:



Эту группу называют *пептидной*, или *амидной*, связью. С помощью пептидных связей аминокислоты объединяются в молекулы белков.

Продуктом реакции двух молекул аминокислот является *дипептид*. Напишем реакцию между молекулами глицина и аланина, представив их для простоты в обычной молекулярной форме:



Концевыми группами в дипептиде являются, как и в исходных аминокислотах, аминогруппа и карбоксил. Таким образом, дипептид тоже представляет собой аминокислоту и сохраняет способность к дальнейшей конденсации. Дипептид, реагируя с аминокислотой, образует трипептид и т. д.

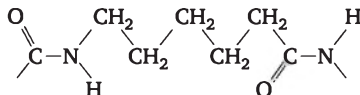
Пример 11.4

Хорошо известное синтетическое волокно капрон получают поликонденсацией 6-аминокапроновой кислоты (чаще ее называют ϵ -аминокапроновой кислотой). Напишите уравнение реакции поликонденсации и структурную формулу участка цепи с двумя амидными группами.

Процесс поликонденсации описывается уравнением

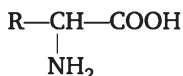


Структурная формула участка цепи ϵ -аминокапроновой кислоты с двумя амидными группами имеет вид



Другие аминокислоты отличаются строением углеродного скелета молекул и взаимным положением функциональных групп. Особенно важны аминокислоты с группой $-\text{NH}_2$ у второго атома углерода, так как только из них строятся молекулы белков. Их называют α -аминокислотами.

Общая формула α -аминокислот:



В случае глицина $\text{R} = \text{H}$, аланина $\text{R} = \text{CH}_3$. В составе радикала R может находиться еще какая-либо функциональная группа. Все белки состоят из разного числа остатков 20 аминокислот¹. Некоторые из них представлены в табл. 11.2. Типичные свойства аминокислот определяются всеми имеющимися функциональными группами.

Таблица 11.2

Некоторые α -аминокислоты, образующие белки

Название	Обозначение	Радикал R	Температура плавления, °C	Молекулярная масса
Глицин	Gly	$-\text{H}$	233	75
Аланин	Ala	$-\text{CH}_3$	295	89
Фенилаланин	Phe	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	285	165 ‘
Глутаминовая кислота	Glu	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	201	147
Тирозин	Tyr	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	316	181

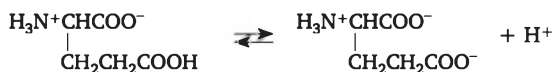
¹ Лишь в белках отдельных организмов могут встречаться редкие аминокислоты, нетипичные для остальных белков.

Название	Обозначение	Радикал R	Температура плавления, °C	Молекулярная масса
Лизин	Lys	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	224	146
Серин	Ser	$-\text{CH}_2\text{OH}$	246	105
Цистеин	Cys	$-\text{CH}_2\text{SH}$	Разлагается	121

Пример 11.5

Среди аминокислот, приведенных в табл. 11.2, укажите аминокислоты, которые создают в растворах кислую и щелочную среду. Напишите обратимые реакции диссоциации.

В составе глутаминовой кислоты две карбоксильные группы, одна из которых сохраняется при переходе в биполярный ион. В растворе она ионизируется и создает кислую среду ($\text{pH} < 7$):



В молекуле лизина две аминогруппы. Одна из них сохраняется в биполярном ионе кислоты и реагирует с молекулой воды. При этом создается щелочная среда ($\text{pH} > 7$):



Пример 11.6

Сколько разных трипептидов могут образовывать между собой аланин, серин и тирозин? Представьте их схематически, используя сокращенные обозначения аминокислот.

Запишем буквенные формулы трипептидов (слева подразумеваем концевую аминогруппу, справа — концевой карбоксил):

Обозначение	Название
Ala—Ser—Tyr	Аланилсерилтирозин
Tyr—Ser—Ala	Тирозилсерилаланин
Ala—Tyr—Ser	Аланилтирозилсерин
Ser—Tyr—Ala	Серилтирозилаланин
Ser—Ala—Tyr	Серилаланилтирозин
Tyr—Ala—Ser	Тирозилаланилсерин

Вопросы и задания

1. Какие функциональные группы входят в состав всех аминокислот?
2. Какие физические свойства характерны для аминокислот?
3. Какую среду создают аминокислоты в растворах?

4. Напишите структурные формулы 2-аминопропановой кислоты (аланина) в молекулярной и ионизированной форме.
5. Как реагируют аминокислоты с сильными кислотами и щелочами?
6. Какие особенности строения характерны для аминокислот, входящих в состав белков?
7. Реагируют ли аминокислоты между собой?
8. Напишите структурные формулы аминокислот, приведенных в табл. 11.2.
9. Нарисуйте структурную формулу одного из трипептидов, приведенных в примере 11.6.

11.4. Белки

Важнейшими для жизни органическими веществами являются белки. Они известны каждому человеку как составная часть пищи. Их название происходит от белка птичьего яйца. По этому принципу они названы во многих других языках. По химическому составу белки представляют собой продукты поликонденсации аминокислот — *полипептиды*. Если проанализировать данные табл. 11.2, то будет понятно, что в состав белков входят химические элементы углерод, водород, азот, кислород и сера. Белки, состоящие только из полипептидных цепей, называют *простыми*. В составе белков часто присутствуют дополнительные атомы (ионы металлов) и атомные группы (остатки фосфорной кислоты, производные углеводов, жиров и др.); это *сложные* белки.

Белки составляют более половины сухого вещества клеток. В организме человека имеется около 15 кг белков. Это большое число (несколько сотен) разнообразных полипептидов. Белки принципиально отличаются от всех изученных нами веществ по способу образования молекул. Поликонденсация аминокислот происходит в рибосомах клеток на особых матрицах РНК (см. далее). Этим обеспечивается очень быстрое — в течение нескольких секунд — образование молекулы белка из сотен молекул аминокислот с точно воспроизводимой последовательностью. Традиционными химическими методами получить белок заданного состава и строения почти невозможно. Промышленный способ получения многих белков основан на использовании культур микроорганизмов, синтезирующих эти белки. Эта отрасль промышленности называется *микробиологической*.

Растения сами синтезируют необходимые им для жизнедеятельности и роста аминокислоты и белки. Животные получают их с пищей и преобразуют по схеме:



В живых организмах белки являются структурными и «рабочими» веществами. Они находятся в клеточных мембранах и составляют основу тканей и кожи (мембранные белки, коллаген), сокращают

мышцы (миозин, актин), катализируют биохимические реакции (ферменты), транспортируют необходимые вещества (гемоглобин), защищают организм от чужеродных молекул и клеток (иммуноглобулины), осуществляют взаимное узнавание клеток (селектины). Белки выполняют и другие функции.

Продукты поликонденсации аминокислот имеют общее название «полипептиды». Белками называют полипептиды с молекулярной массой более 10 000, т. е. высокомолекулярные полипептиды. Эта молекулярная масса соответствует наличию в молекуле около 90 остатков аминокислот. Полипептиды, не достигающие размеров белковых молекул, тоже имеют важное биологическое значение. Одно из веществ этого типа — *инсулин*, регулирующий концентрацию глюкозы в крови.

Пример 11.7

Молекулярная масса инсулина человека 5734. Принимая среднюю молекулярную массу остатка аминокислоты равной 112 ± 1 (это можно рассчитать по данным табл. 11.2), установите, сколько остатков аминокислот имеется в молекуле инсулина.

Приблизительное число остатков аминокислот установим как частное молекулярной массы инсулина и молекулярной массы остатка:

$$n = 5734 : 112 = 51.$$

Первоначальные знания о составе белков были получены методом элементного анализа. Позже были разработаны методы аминокислотного анализа, основанного на постепенном гидролизе молекулы белка. Способность некоторых белков образовывать кристаллы позволила провести их рентгеноструктурный анализ, определить координаты каждого атома в молекуле и полностью расшифровать ее структуру.

Структура молекул полипептидов и белков характеризуется, прежде всего, последовательностью соединения аминокислотных остатков. Эти полимерные цепи записывают по такому же принципу, как в примере 11.6 были записаны трипептиды.

Последовательность аминокислотных остатков в молекуле белка называют **первичной структурой**. Эта последовательность стабилизирована пептидными связями между остатками.

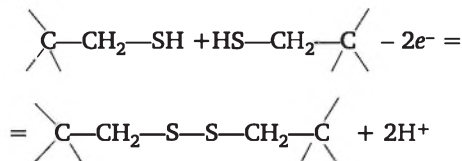
Следующий вопрос заключается в пространственной конфигурации белковой цепи. Между атомом кислорода одной пептидной группы и атомом водорода другой возникает водородная связь. Благодаря этому в одних белках оказывается выгодным закручивание цепи в спирали, а в других — зигзагообразное складывание цепи. Первые белки *глобулярные*, вторые — *фибриллярные*, образующие волокна. В белковой α -спирали (рис. 11.1) на один виток приходится 3,6 аминокислотных

остатков и вдвое больше водородных связей (показаны пунктирными линиями). Радикалы остатков направлены наружу.

Спиралевидная или складчатая конфигурация полипептидной цепи рассматривается как **вторичная структура** белка. Она стабилизируется водородными связями.

Обычно в молекулах белков имеются как спиралевидные, так и неспиралевидные участки. Один из хорошо изученных спиралевидных белков — **миоглобин** (рис. 11.2, а), придающий красный цвет мускулам и служащий для депонирования кислорода, доставляемого гемоглобином. В молекуле миоглобина 153 аминокислотных остатка, образующих около 30 витков спирали и неспиралевидные участки.

Однако этим не исчерпывается пространственное описание молекулы. Спираль — тоже гибкий объект. Она сворачивается в клубок, или **глобулу** (лат. *globulus* — шарик), причем оптимальное взаимное расположение участков спирали закрепляется образованием дополнительных химических связей. Часто между участками пептидной цепи образуются дисульфидные мостики в результате окисления цистеина:



Конфигурацию белковой спирали в глобуле рассматривают как **третичную структуру** белка. Она стабилизируется различными видами связей между удаленными участками цепи.

Известно очень много белков, молекулы которых состоят из нескольких пептидных цепей. В гемоглобине имеются четыре цепи, к каждой из которых присоединена особая циклическая группировка с атомом железа — **гем**. Эти цепи, свернутые в глобулы и соединенные дополнительными связями, образуют единую молекулу. В более простом полипептиде — **инсулине** (рис. 11.2, б) также имеются две отдельные цепи из 21 и 30 остатков аминокислот. Они соединены между собой двумя дисульфидными мостиками. Еще один такой мостик имеется в короткой цепи.

Дисульфидные мостики соединяют также **тяжелые и легкие** цепи в очень сложных молекулах иммуноглобулинов (рис. 11.2, в).

Объединение нескольких полипептидных цепей в одной молекуле и их конфигурацию называют **четвертичной структурой** белка.

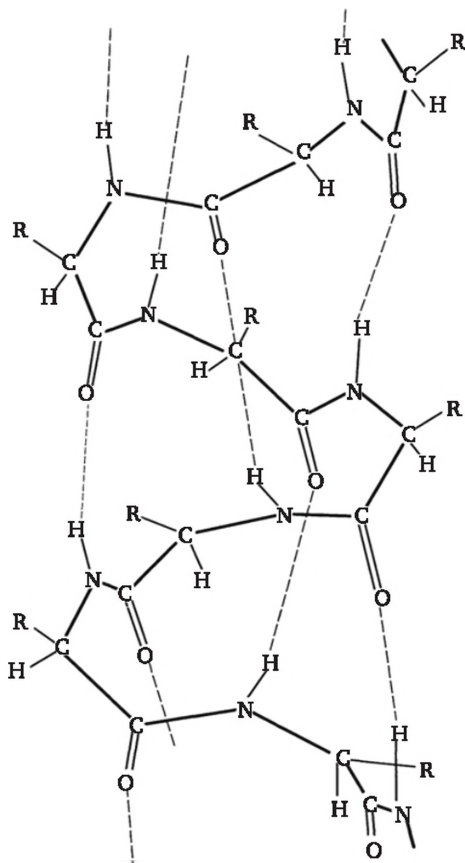


Рис. 11.1. Два витка спирали белковой молекулы (шаг 0,54 нм, диаметр 0,5 нм)

Растворимость и химические свойства белков определяются общим набором аминокислотных остатков, порядком их соединения в цепи и конфигурацией цепи (цепей).

Нам известны такие растворимые в воде белки, как белок куриного яйца (яичный альбумин) и гемоглобин. К нерастворимым белкам относят кератин волос. Растворимость зависит от количества гидрофильных (полярных) радикалов на поверхности белковой глобулы, или фибриллы. Соли могут понижать растворимость белков (высаливающее действие). Третичная и четвертичная структуры белка легко перестраиваются при термическом воздействии. Меняется конформация глобулы, могут возникать новые связи между радикалами. Такого рода изменения белка называют денатурированием. Белок может превратиться в сетчатый полимер с утратой признаков раствора (вспомним изме-

нения при варке яйца). Белки-ферменты по тем же причинам теряют активность, как правило, в интервале температуры от 40 до 50 °С.

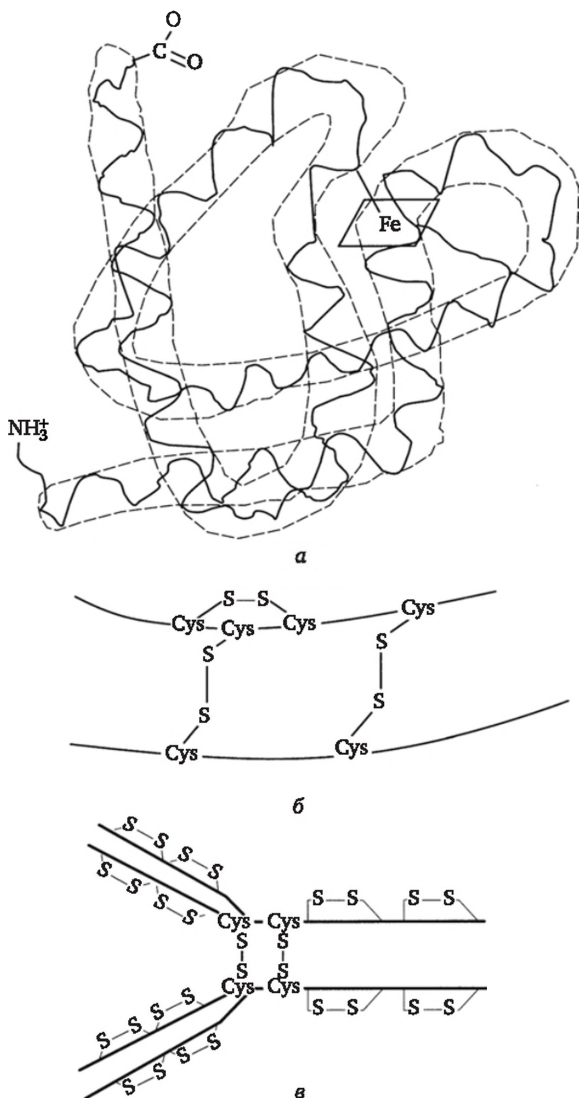


Рис. 11.2. Схема строения молекулы миоглобина (а), инсулина (б), иммуноглобулина (в)

Молекула белка содержит группы —COOH и —NH_2 не только на концах молекул, но и в радикалах аминокислот. Поэтому белки являются амфотерными полиэлектролитами. Число и знак зарядов на молекуле

белка зависит от pH среды. Эта зависимость особенно заметно проявляется в изменении активности ферментов. Третичная структура белка изменяется также при взаимодействии с разными молекулами и ионами. Под действием накапливающегося продукта реакции фермент может изменить конформацию и перейти в неактивное состояние. Производство продукта прекратится до тех пор, пока не снизится его концентрация. В этом состоит один из механизмов саморегуляции живых организмов.

Белки реагируют со многими неорганическими и органическими веществами. Если при этом образуются окрашенные продукты, то реакция может использоваться для доказательства наличия белка в той или иной пробе. Соли меди в щелочной среде дают с белками фиолетовое окрашивание. Ион меди при этом присоединяется к пептидной группе. Азотная кислота нитрует ароматические радикалы аминокислотных остатков, давая продукты желтого цвета. Желтое пятно остается на руке после попадания азотной кислоты.

Иногда на кожу наносят нитрат серебра (ляпис). Серебро соединяется с серой цистеина, образуя бурое пятно. Аналогично ведут себя ионы ртути, свинца и таллия. Перечисленные металлы потому и оказываются токсичными, что их ионы соединяются с серой белков, изменяя таким образом их свойства.

Особенно важное химическое свойство белков заключается в их каталитическом действии. Биохимические реакции образования и гидролиза биополимеров и сложных эфиров, окисления и восстановления органических веществ, изомеризация, перенос функциональных групп, фотосинтез и многие другие процессы неизменно идут с участием ферментов. На каждую необходимую живому организму реакцию находится свой фермент, существующий во множестве разновидностей в соответствии с физиологическими особенностями того или иного биологического вида. Некоторые реакции, с большим трудом осуществляемые в неорганической химии, например восстановление азота N_2 , протекают в клетках живых организмов, часто бактерий, при участии ферментов.

Вопросы и задания

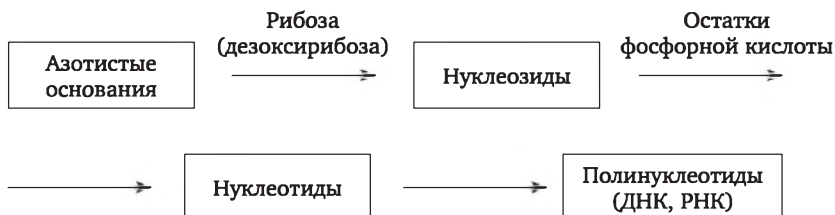
1. Охарактеризуйте химическое строение белков.
2. Какие вещества кроме белков называют полипептидами?
3. Что подразумевают под первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурой молекулы белка?
4. Какова биологическая роль белков?
5. Какие вещества образуются при гидролизе белков в кислой среде?
6. Растворяются ли белки в воде?

11.5. Нуклеотиды

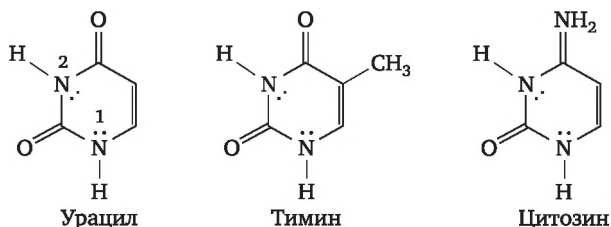
Важнейшим научным достижением XX в. явилось установление структуры дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) и рибонуклеиновых

кислот (РНК), а также их биологической роли — хранение и передача наследственной информации и синтез молекул белков.

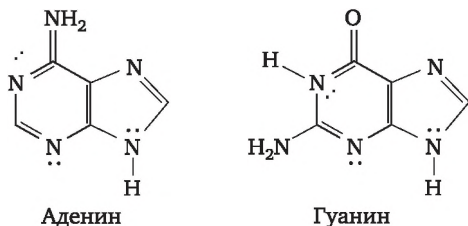
Усложнение молекул, ведущее к образованию ДНК и РНК, можно представить в виде следующей цепочки реакций:



В параграфе 10.3 были рассмотрены гетероциклические азотсодержащие вещества, среди которых пиримидин и пурин, имеющие непосредственное отношение к нуклеиновым кислотам. Так называемые *азотистые основания* нуклеиновых кислот представляют собой замещенные производные этих гетероциклических соединений. Производными пиримидина (пиримидиновыми основаниями) являются урацил (2,4-дигидроксипиримидин), тимин (2,4-дигидрокси-5-метилпиримидин) и цитозин (2-гидрокси-4-аминопиримидин). Это белые кристаллические вещества, умеренно растворимые в воде. В составе нуклеотидов в их молекулах происходит изменение структуры, которое можно описать следующим образом:

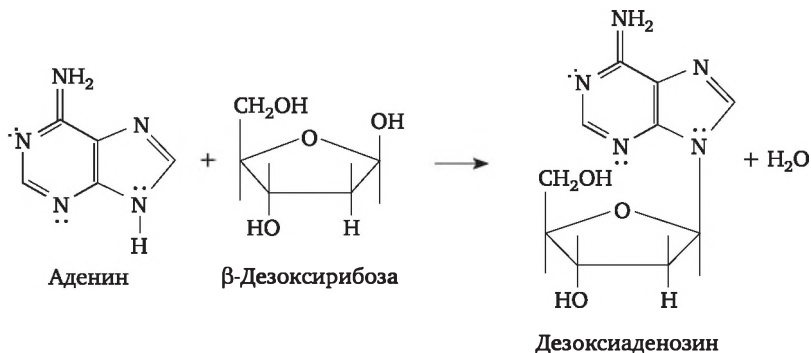


Еще два азотистых основания нуклеиновых кислот производятся от пурина и называются пуриновыми основаниями. Это аденин (6-аминопурин) и гуанин (2-амино-6-гидроксипурин):



Цитозин, аденин и гуанин входят в состав как РНК, так и ДНК; урацил находится только в составе РНК, а тимин — только в составе ДНК.

Азотистые основания являются ароматическими соединениями, способными к реакциям замещения. Среди их химических свойств наиболее интересны реакции с рибозой и дезоксирибозой. В данных пентозах, находящихся в циклической β -форме, замещается гидроксогруппа при атоме углерода C(1). При этом в пиримидиновых основаниях замещается водород при атоме азота N(1), а в пуриновых основаниях — атом водорода при азоте N(9). Получающиеся вещества называются нуклеозидами. Для примера рассмотрим реакцию аденина с β -дезоксирибозой:



Названия нуклеозидов производят от названий азотистых оснований с учетом того, какая пентоза вошла в их состав (табл. 11.3).

Нуклеозиды медленно гидролизуются в кислой среде. С ионами фосфорной кислоты они образуют фосфаты (эфиры фосфорной кислоты), называемые *нуклеотидами*. Этерифицируется обычно гидроксогруппа при атоме C(3) или C(5) рибозы (дезоксирибозы). Эфир трехосновной фосфорной кислоты является двухосновной кислотой, так как в остатке фосфорной кислоты еще остаются две группы —ОН. Поэтому в слабощелочной среде клеток нуклеотиды находятся в виде солей с ионами калия и магния.

Таблица 11.3

Некоторые нуклеозиды

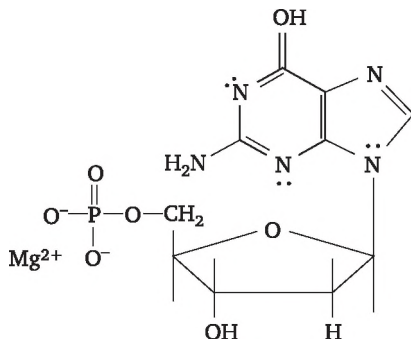
Азотистое основание	Пентоза	Нуклеозид
Урацил	β -Рибоза	Уридин (U)
Тимин	β -Дезоксирибоза	Дезокситимидин (dT)
Цитозин	β -Рибоза	Цитидин (C)
Цитозин	β -Дезоксирибоза	Дезоксицитидин (dC)
Аденин	β -Рибоза	Аденозин (A)
Аденин	β -Дезоксирибоза	Дезоксиаденозин (dA)
Гуанин	β -Рибоза	Гуанозин (G)
Гуанин	β -Дезоксирибоза	Дезоксигуанозин (dG)

Примечание. В скобках дано обозначение нуклеозида.

Пример 11.8

Напишите структурную формулу дезоксигуанозин-5'-фосфата магния (штрих при цифре в названии вещества указывает, что атом углерода входит в состав дезоксирибозы).

Структурная формула будет иметь вид



Нуклеотиды наиболее важны в качестве структурных звеньев ДНК и РНК. Некоторые из них играют самостоятельную роль в биохимических реакциях. Наиболее широко известны АТФ и АДФ, т. е. аденозин-5'-трифосфат и аденозин-5'-дифосфат. Это эфиры трифосфорной и дифосфорной кислот. В молекулах (ионах) АТФ аккумулируется энергия, отдаваемая органическими молекулами при окислении. Далее АТФ *фосфорилирует* органические молекулы и таким образом передает им необходимую энергию. При участии АТФ образуются пептидные связи в процессе синтеза белка, осуществляются образование крахмала из глюкозы, синтез карбоновых кислот для жиров и многие другие биохимические процессы.

Дезоксинуклеотиды в результате реакции конденсации образуют цепочки дезоксирибонуклеиновых кислот, из которых состоят хромосомы в клеточных ядрах. Нуклеиновая кислота представляет собой полиэфир фосфорной кислоты с дезоксинуклеозидами (рис. 11.3). В структуре ДНК нет разнообразия и причудливости форм, характерных для молекул белков. Это двойная спираль, состоящая из четырех видов нуклеотидов, число которых в сумме определяется сложностью организма. В ДНК бактерии кишечной палочки $4 \cdot 10^6$ пар нуклеотидов, а в ДНК человека $2,9 \cdot 10^9$ пар. При этом длина спирали достигает 1 м, а диаметр ее остается постоянным — около 2 нм. Чередованием нуклеотидов непосредственно кодируется первичная структура всех белков данного организма, а в конечном счете — все его наследственные признаки.

Цепочки двойной спирали *комплементарны*. Каждому нуклеотиду dA, dG, dT и dC одной цепи противопоставлен соответствующий ему нуклеотид dT, dC, dA и dG другой цепи. Узнавание нуклеотидов реа-

лизуется через образование специфических водородных связей между парами аденин — тимин и гуанин — цитозин (рис. 11.4). Между тимином и аденином образуются две водородные связи, а между цитозином и гуанином — три.

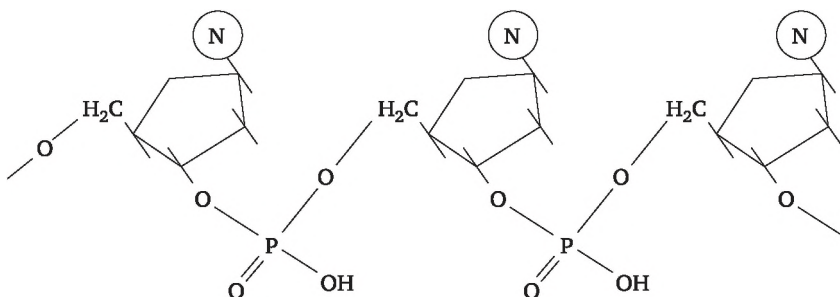


Рис. 11.3. Схема цепочки ДНК (N — азотистое основание)

Из рис. 11.4 понятно назначение заместителей в пуриновом и пиримидиновом циклах. Без этих заместителей могла бы образоваться всего одна водородная связь; этого было бы недостаточно для узнавания нуклеотидов и обеспечения устойчивости двойной спирали.

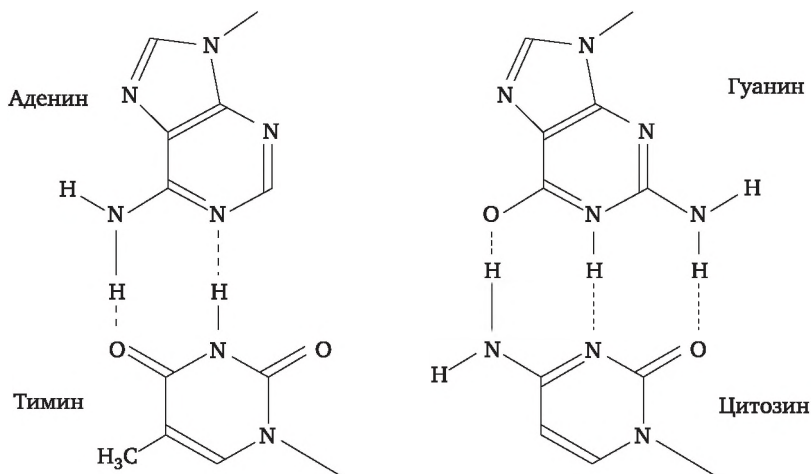


Рис. 11.4. Водородные связи в двойной спирали ДНК

При делении клетки двойная спираль расходится, и на каждой полинуклеотидной цепочке синтезируется новая комплементарная цепь. Очередной нуклеотид определяет свое место по способности образовывать водородные связи с нуклеотидом имеющейся цепи. Возникают две двойные спирали, и клетка может разделиться на две части. Кроме новых молекул ДНК на одной из цепей ДНК синтезируются молекулы

матричной РНК, которые переходят в рибосомы клетки для синтеза белков. В матричной РНК последовательность аминокислот белка закодирована триплетами нуклеотидов. Для реализации кода в синтезируемой молекуле белка каждой аминокислоте служит своя транспортная РНК (т-РНК) и свой фермент, обеспечивающий присоединение аминокислоты к т-РНК эфирной связью. Эти процессы рассматриваются в *молекулярной биологии* — науке, возникшей в середине XX в. после расшифровки структуры ДНК (Дж. Уотсон и Ф. Крик, 1953 г.).

Вопросы и задания

1. Какие пиримидиновые и пуриновые основания входят в состав ДНК и РНК?
2. Напишите структурные формулы азотистых оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот.
3. Какие вещества называют нуклеозидами и нуклеотидами?
4. Каким образом возникает химическая связь между азотистым основанием и рибозой (дезоксирибозой)?
5. Какую роль играют водородные связи в структуре ДНК?
6. Остатки каких молекул играют роль звеньев в полимерных цепях ДНК и РНК?

Приложения

Приложение 1

Множители и приставки для образования кратных и дольных единиц измерения

Множи- тель	Приставка	Обозначе- ние	Множи- тель	Приставка	Обозначе- ние
10^1	дека-	да	10^{-1}	деци-	д
10^2	гекто-	г	10^{-2}	санти-	с
10^3	кило-	к	10^{-3}	милли-	м
10^6	мега-	М	10^{-6}	микро-	мк
10^9	гига-	Г	10^{-9}	нано-	н
10^{12}	тера-	Т	10^{-12}	пико-	п

Приложение 2

Фундаментальные постоянные

Постоянная	Обозначение	Значение
Заряд электрона	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл
Молярный объем газа	V_m	22,4 л/моль*
Универсальная газовая постоянная	R	8,31 Дж/(моль·К)
Постоянная (число) Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$
Постоянная (число) Фарадея	F	96 487 Кл/моль
Постоянная Планка	h	$6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Скорость света в вакууме	c	$3,0 \cdot 10^8$ м/с

Примечание. *При нормальных условиях (нормальное давление $p_0 = 101\,325$ Па (760 мм рт. ст.); нормальная температура $T_0 = 273,15$ К (0 °C)).

Растворимость солей и гидроксидов металлов

Катион	OH-	P-	Cl-	Br-	I-	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	ClO ₄ ⁻	NO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SiO ₃ ²⁻
NH ₄ ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—
Na ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
K ⁺	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg ²⁺	н	н	р	р	р	г	м	?	р	р	р	р	н	?	?	н	м	н
Ca ²⁺	м	н	р	р	р	м	н	р	м	р	р	р	н	м	р	н	р	н
Ba ²⁺	р	н	р	р	р	м	н	?	н	р	р	р	н	?	?	н	р	н
Al ³⁺	н	н	р	р	р	г	?	?	р	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Pb ²⁺	н	м	м	м	м	н	н	?	н	р	р	р	н	?	?	н	н	н
Cr ³⁺	н	н	р	р	р	г	?	?	р	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Mn ²⁺	н	н	р	р	р	н	?	?	р	р	р	р	н	?	?	н	?	н
Fe ²⁺	н	н	р	р	р	н	?	р	р	р	р	р	н	?	?	н	м	н
Fe ³⁺	н	н	р	р	—	н	—	—	р	р	р	р	н	?	?	—	—	н
Cu ⁺	н	н	н	н	н	н	м	?	разл	—	?	?	н	?	?	?	?	?
Cu ²⁺	н	н	р	р	—	н	—	—	р	р	р	р	н	?	?	н	?	н
Zn ²⁺	н	н	р	р	р	н	м	?	р	р	р	р	н	?	?	н	?	н
Ag ⁺	н	р	н	н	н	н	н	?	м	р	р	м	н	?	?	н	?	н
Hg ₂ ²⁺	—	м	н	н	н	н	н	?	м	р	р	—	н	?	?	н	?	?
Hg ²⁺	н	м	м	м	р	н	?	?	г	р	р	н	н	м	р	?	?	н

Примечание. р — растворимое вещество; м — малорастворимое вещество; н — практически нерастворимое вещество; «—» — вещество не существует; разл — водой полностью гидролизует; ? — сведения отсутствуют.

Список литературы

1. Астафьева, Л. С. Экологическая химия : учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений / Л. С. Астафьева. — М. : Издательский центр «Академия», 2006.
2. Бабков, А. В. Химия : учебник для студ. сред. мед. учеб. заведений / А. В. Бабков, Т. И. Барабанова, В. А. Попков. — М. : Издательский центр «Академия», 2003.
3. Егоров, А. С. Основы химии : учебник / А. С. Егоров, В. А. Попков, Н. М. Иванченко. — М. : Высш. шк., 2005.
4. Ерохин, Ю. М. Сборник задач и упражнений по химии (с дидактическим материалом) : учеб. пособие для студ. сред. проф. учеб. заведений / Ю. М. Ерохин, В. И. Фролов. — 2-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2005.
5. Ерохин, Ю. М. Химия : учебник для студ. сред. проф. учеб. заведений / Ю. М. Ерохин. — 7-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2006.

Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
2. *Англо-русский словарь химико-технологических терминов / Е. С. Бушмелева, Л. К. Генг, А. А. Карпова, Т. П. Рассказова.* — М. : Издательство Юрайт, 2019.
3. *Анфиногенова, И. В.* Химия для непрофильных направлений : учебник и практикум для академического бакалавриата / И. В. Анфиногенова, А. В. Бабков, В. А. Попков. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.
4. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
5. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
6. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учеб. пособие для вузов / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
7. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
8. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
9. *Глинка, Н. Л.* Общая химия : в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
10. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : в 2 кн. Книга 1 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
11. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : в 2 кн. Книга 2 : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

12. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
13. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учеб. пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
14. *Мартынова, Т. В.* Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под общ. ред. Т. В. Мартыновой. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
15. *Москва, В. В.* Органическая химия: базовые принципы : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Москва. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
16. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
17. *Никитина, Н. Г.* Общая и неорганическая химия : в 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
18. *Никольский, А. Б.* Общая и неорганическая химия : в 2 т. Том 2 : учебник для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
19. *Никольский, А. Б.* Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
20. *Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.].* — М. : Издательство Юрайт, 2019.
21. *Олейников, Н. Н.* Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
22. *Петровская, Т. С.* Английский язык для инженеров-химиков : учеб. пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская, И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
23. *Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, Л. И. Трофимова, С. А. Пузаков ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова.* — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.
24. *Практикум по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка, В. А. Попков, А. В. Бабков, О. В. Нестерова.* — М. : Издательство Юрайт, 2019.
25. *Пузаков, С. А.* Сборник задач и упражнений по общей химии : учеб. пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков,

В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

26. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

27. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

28. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия : в 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

29. Росин, И. В. Химия : учебник и задачник для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

30. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

31. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия : в 2 т. Том 1 : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

32. Тупикин, Е. И. Химия в сельском хозяйстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

33. Тупикин, Е. И. Химия в строительстве : учеб. пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

34. Тупикин, Е. И. Химия : в 2 ч. Часть 1. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

35. Тупикин, Е. И. Химия : в 2 ч. Часть 2. Органическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

36. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

37. Химия. Задачник : учеб. пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.] ; под общ. ред. Г. Н. Фадеева. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

38. Щербаков, В. В. Общая химия. Сборник задач : учеб. пособие для прикладного бакалавриата / В. В. Щербаков, Н. Н. Барботина, К. К. Влащенко. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019.

Наши книги можно приобрести:

Учебным заведениям и библиотекам:
в отделе по работе с вузами
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: vuz@urait.ru

Частным лицам:
список магазинов смотрите на сайте urait.ru
в разделе «Частным лицам»

Магазинам и корпоративным клиентам:
в отделе продаж
тел.: (495) 744-00-12, e-mail: sales@urait.ru

Отзывы об издании присылайте в редакцию
e-mail: gred@urait.ru

**Новые издания и дополнительные материалы доступны
на образовательной платформе «Юрайт» urait.ru,
а также в мобильном приложении «Юрайт.Библиотека»**

Учебное издание

**Анфиногенова Ирина Викторовна,
Бабков Александр Васильевич,
Попков Владимир Андреевич**

ХИМИЯ ДЛЯ НЕПРОФИЛЬНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ

Учебник и практикум для вузов

Формат 70×100 1/16.
Гарнитура «Charter». Печать цифровая.
Усл. печ. л. 22,58

ООО «Издательство Юрайт»
111123, г. Москва, ул. Плеханова, д. 4а.
Тел.: (495) 744-00-12. E-mail: izdat@urait.ru, www.urait.ru